

**Direkte Messungen von OH und NO₂ in der laserinduzierten
Photooxidation von VOCs zur Quantifizierung von
Oxidationsmechanismen unter NO_x-reichen Bedingungen**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Dem Fachbereich Chemie der
Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Jan Großmann
aus Wanne-Eickel jetzt Herne

Essen 2006

Vorsitzender:	Prof. Dr. F.-G. Klärner
Referent:	Prof. Dr. R. Zellner
Korreferent:	Prof. Dr. M. Ulbricht
Tag der mündlichen Prüfung:	30.10.06

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2001 bis Januar 2006 im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Duisburg-Essen. Sie wurde ausgegeben und betreut von Prof. Dr. Reinhard Zellner, dem mein besonderer Dank für die Unterstützung und die guten Arbeitsbedingungen gilt.

Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht danke ich recht herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Hervorheben möchte ich hier die Hilfe der Herren Dr. Axel Hoffmann und Dr. Ernst Peter Röth sowohl in fachlichen als auch in nicht-fachlichen Fragen. Herrn Dr. Hoffmann danke ich dabei insbesondere für die quasi „online-Hilfe“ bei technischen Problemen und den immer wieder auftretenden Problemen mit Computern. Herrn Dr. Röth gilt mein Dank für seine unermüdlichen Bemühungen, mich weiter in die numerische Simulation der atmosphärischen Chemie einzuführen. Darüber hinaus danke ich ihm für Einblicke in die Arbeitsweise derjenigen Forscher, die das Labor verlassen haben und sich den weitaus komplexeren Fragestellungen der Feldmessungen widmen. Für die Unterstützung bei den Messungen des Methanol-Systems bedanke ich mich bei Frau Alexandra Mehles.

Selbstverständlich möchte ich mich aber auch bei allen anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe bedanken. Die stetige Diskussionsbereitschaft und das kollegiale Arbeitsklima waren ein wertvoller Beitrag zu meiner Arbeit, ohne den der Fortschritt meiner Arbeiten langsamer und mühseliger gewesen wäre.

Ebenso bedanke ich mich bei den technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern Monika Völker, Dirk Gründer und Fritz Stricker sowie den Angehörigen der Werkstätten der Universität Duisburg-Essen für ihre stete und schnelle Hilfe.

Die Liste derjenigen, denen ich zu Dank verpflichtet bin, wäre ohne die Erwähnung meiner Familie unvollständig. Sie hat es immer wieder verstanden, mich auch in Zeiten wieder aufzurichten, in denen ich Rat und Hilfe von außerhalb benötigte. Ich verdanke ihr auch die Möglichkeit zu fachlich fundierten Ausblicken „über den Tellerrand“ des Chemiestudiums hinaus.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Experimenteller Aufbau.....	7
2.1 Zusammenfassende Übersicht	7
2.2 Strömungsrohrreaktor.....	9
2.3 Gasversorgung	11
2.4 Laserphotolyse	17
2.5 NO ₂ -Nachweis	23
2.6 OH-Nachweis.....	29
2.7 Datenaquisition und Mess-Software	37
2.8 Verwendete Chemikalien	48
3 Simulationen komplexer Oxidationsmechanismen von Kohlenwasserstoffen.....	51
3.1 Grundlagen zur Simulation chemischer Reaktionssysteme	53
3.2 Der Simulator GEPASI	57
3.3 Realisierung der Mechanismen in GEPASI	62
4 NOCON-Faktoren.....	70
4.1 Definition und Bedeutung	70
4.2 Herleitung des NOCON-Faktors aus den Messgrößen OH und NO ₂	74
4.3 Überprüfung mittels simulierter Konzentrations-Zeit-Profile	76
4.4 Experimentelle Bestimmung	79
5 Ergebnisse und Diskussion.....	86
5.1 Quantifizierung von OH-Absorption und diffusivem Verlust.....	87
5.1.1 Bestimmung der NO ₂ - und OH-Diffusion.....	89
5.1.2 Bestimmung des OH-Absorptionskoeffizienten.....	94
5.1.3 Simulation der verwendeten Konzentrations-Zeit-Profile.....	97

5.2	Überprüfung des methodischen Ansatzes anhand der Photooxidation von H_2O_2	99
5.2.1	Beobachtete OH- und NO_2 -Profile	99
5.2.2	Vergleich mit mechanistischen Simulationen	101
5.2.3	Einfluss der LIF-Anregungsleistung	106
5.3	OH-induzierte Oxidation von Ethan	108
5.3.1	Beobachtete OH- und NO_2 -Profile	110
5.3.2	Vergleich mit mechanistischen Simulationen	112
5.3.3	Korrektur des NO_2 -Verlusts durch Diffusion	115
5.3.4	Herleitung und Analyse der NOCON-Faktoren	118
5.3.5	Produktanalyse durch Simulationen.....	121
5.4	OH-induzierte Oxidation von Propan	123
5.4.1	Beobachtete OH- und NO_2 -Profile	126
5.4.2	Vergleich mit mechanistischen Simulationen	127
5.4.3	Korrektur des NO_2 -Verlusts durch Diffusion	131
5.4.4	Herleitung und Analyse der NOCON-Faktoren	135
5.4.5	Simulationen zur Produktanalyse und der Radikalzyklen.....	136
5.5	OH-induzierte Oxidation von Methanol.....	142
5.5.1	Beobachtete OH- und NO_2 -Profile	144
5.5.2	Vergleich mit mechanistischen Simulationen	146
5.5.3	Korrektur des NO_2 -Verlusts durch Diffusion	151
5.5.4	Herleitung und Analyse der NOCON-Faktoren	154
5.5.5	Produktanalyse durch Simulationen.....	156
5.5.6	Überprüfung der HCOOH -Bildung durch die Reaktion $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	158
5.6	Oxidation von Toluol	163
5.6.1	Beobachtete OH- und NO_2 -Profile	166
5.6.2	Vergleich mit mechanistischen Simulationen	174
6	Zusammenfassung.....	180

7 Anhänge.....	188
7.1 Simulationsmechanismen	188
7.2 Sigma Plot Auswertemakro	203
7.3 Lage des Gleichgewichts zwischen NO_2 und N_2O_4	206
7.4 Benutzte Abkürzungen	208
8 Literaturverzeichnis	209

1 Einleitung

In das öffentliche Bewusstsein gelangte Ozon zuerst als eine für den Menschen nützliche Substanz. Die sogenannte Ozonschicht in der Stratosphäre schützt alles Leben auf der Erdoberfläche und in den obersten Schichten der Ozeane vor der kurzwelligen UV-Strahlung [Zellner, 1999]. Als die Ausdünnung der Ozonschicht bekannt wurde, startete in der Öffentlichkeit eine Diskussion, wie man sich vor der höheren UV-Strahlung schützen und was zum Schutz der Ozonschicht getan werden sollte.

Wenig später erlangte Ozon nochmals das Interesse der Öffentlichkeit. Diesmal war es aber keine positive Eigenschaft, sondern seine schädigende Wirkung für Lebewesen, die im Vordergrund stand. Es handelte sich um das troposphärische Ozon. Also das, was in der Atmosphäre in einer Schicht zwischen der Erdoberfläche und – je nach Breitengrad – 8 und 17 km Höhe gebildet wird. Da hohe Konzentrationen des troposphärischen Ozons bevorzugt in Ballungsgebieten auftreten [Sadanaga et al., 2003], werden seine negativen Einflüsse auf die Menschheit noch verstärkt.

Als Konsequenz aus der öffentlichen Diskussion wurden sowohl auf nationaler [Bundesgesetzblatt, 1995] als auch auf europäischer Ebene Maßnahmen ergriffen, die die Menschen schützen sollten. Ein Ziel dieser Maßnahmen war es, die bodennahe Ozon-Konzentration zu verringern. Es sollte aber auch eine Ozonvorhersage nach Art der Wettervorhersage herausgegeben werden, damit sich die Menschen auf die Belastung durch das Ozon einstellen konnten. Das bedeutet zum Beispiel, körperlich anstrengende Tätigkeiten in die Abendstunden zu verlegen.

Für Maßnahmen, die wirkungsvoll die Ozon-Konzentration herabsetzen, und die Vorhersage der Ozonbelastung ist die Kenntnis des Bildungsmechanismus erforderlich. Qualitativ ist der Mechanismus zur Ozon-Bildung bekannt. In städtischen oder industriellen Gebieten kann die Konzentration der flüchtigen organischen Substanzen (VOC) stark ansteigen. Dabei kann es sich zum Beispiel um unverbrannte Kraftstoffe handeln. Diese VOCs werden in der Atmosphäre zu Wasser und Kohlendioxid abgebaut. Solange nur die VOCs in der Atmosphäre enthalten sind und abgebaut werden, ist die Ozon-Bildung im Allgemeinen gering. In Städten wird aber durch den Individualverkehr nicht nur unverbrannter Kraftstoff emittiert, sondern es ist auch die größte Quelle für Stickoxide (NO_x) [Finlayson-Pitts et al., 1986]. Diese Stoffklasse bildet sich hauptsächlich bei Verbrennungsprozessen, also in den erwähnten Motoren, aber auch in Kraftwerken und allen übrigen Feuerungsanlagen. Sind diese Stoffe beim Abbau von VOCs vorhanden, kann Ozon in großen Mengen gebildet werden.

Den Prozess des atmosphärischen Abbaus von VOCs auch quantitativ zu verstehen, ist seit etwa Mitte der 70er Jahre Gegenstand der Forschung. Die Menge der mittlerweile untersuchten Reaktionen wird unterstrichen durch zwei Datenbanken, die nur atmosphärische Reaktionen enthalten [Atkinson *et al.*, 2005; Sander *et al.*, 2003].

Mithilfe dieser Daten war es möglich, numerische Modelle der Atmosphäre zu entwickeln. Zuerst konnten nur Modelle erstellt werden, die die Prozesse in der Atmosphäre sehr vereinfacht wiedergegeben haben. Beispiele dafür sind der RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, [Stockwell *et al.*, 1997]) oder RADM2 (Regional Acid Deposition Model, version 2, [Stockwell *et al.*, 1990]). Diese Modelle der Atmosphäre fassen ganze Abbaumechanismen in einer Reaktion zusammen, weil nicht alle Mechanismen vollständig aufgeklärt sind, und um möglichst einfache Mechanismen zu erhalten [Kanakidou *et al.*, 1991; Müller *et al.*, 1999], die zum Beispiel mit meteorologischen Modellen kombiniert werden können. In der Literatur werden diese atmosphärischen Modelle aufgrund der zusammengefassten Reaktionen als „lumped mechanism“ (Konzentrierter Mechanismus) bezeichnet.

Mit der immer größer werdenden Leistungsfähigkeit der Computer und der Aufklärung weiterer Reaktionen bzw. ganzer Abbaumechanismen konnten die Modelle detaillierter werden. So setzt der MCM (Master Chemical Mechanism, [Bloss *et al.*, 2005; Saunders *et al.*, 2003]) zwar auch noch Vereinfachungen ein, aber die Zahl der behandelten Reaktionen und Substanzen konnte mit 12600 bzw. 4500 gegenüber RACM stark vergrößert werden. Durch die eingesetzten Verbesserungen befindet sich der MCM wesentlich näher an den real ablaufenden Prozessen als RACM oder RADM2.

Vergleicht man aber die Prognosen vom MCM und Messungen der Atmosphäre [Saunders *et al.*, 2003], so werden schnell Abweichungen deutlich. Natürlich ergeben sich durch die im MCM benutzten Vereinfachungen Fehler. Die Vereinfachungen sind aber so geschickt gewählt, dass deren Einfluss nicht so schwer wiegen sollte. Die Probleme ergeben sich vielmehr dadurch, dass einige Abbaumechanismen von VOCs immer noch nicht vollständig aufgeklärt sind. Zum überwiegenden Teil handelt es sich dabei um den Abbau von aromatischen Verbindungen. Bei dieser Stoffklasse konnte bisher nicht jede einzelne Reaktion des Abbaumechanismus untersucht werden, sondern es können vielfach nur Rückschlüsse aus Produktstudien des Abbaus getroffen werden. Problematisch ist dabei insbesondere, dass nur 50% der umgesetzten Menge der aromatischen Verbindung in den Produkten wiedergefunden wird [Calvert *et al.*, 2002]. Das hängt unter anderem damit zusammen, dass die entstehenden Produkte reaktiver sind als die Ausgangsverbindung. Daher

wird bei den Produktstudien nie der Abbau der eingesetzten Verbindung allein, sondern immer eine Mischung des Abbaus der eingesetzten Verbindung und deren Produkten untersucht.

Die Vorhersage der Ozon-Konzentration wird also durch das unbekannte Verhalten einiger VOCs bezüglich der Ozon-Bildung ihres Abbaus unzuverlässig.

Neue Impulse zur Aufklärung des atmosphärischen Abbaus von aromatischen Verbindungen könnten von den in dieser Arbeit durchgeführten Messung ausgehen. Im Vergleich zu den Produktstudien, die meist in einer sogenannten „smog chamber“ durchgeführt werden, hat die hier vorgestellte Apparatur zwei entscheidende Vorteile:

Die mögliche Zeitauflösung ist wesentlich höher, wodurch sich störende Reaktionen mit Produkten minimieren lassen. Darüber hinaus werden nicht die Produkte, sondern das Hydroxyl-Radikal (OH) und Stickstoffdioxid (NO₂) vermessen. Der Vorteil dieser beiden Substanzen ist ihre Schlüsselrolle in praktisch allen Abbaumechanismen der in der Atmosphäre vorkommenden VOCs. Die Konzentrations-Zeit-Profile von Hydroxyl-Radikal und Stickstoffdioxid während des VOC-Abbaus ermöglichen die Charakterisierung einer Vielzahl von Abbaumechanismen. Zusätzlich kann die Konzentrationsbestimmung dieser beiden Substanzen präziser durchgeführt werden als die vieler anderer Produkte des VOC-Abbaus.

In dieser Arbeit sollten aber nicht nur die Mechanismen charakterisiert werden, sondern es sollte versucht werden, die Mechanismen hinsichtlich der gebildeten Menge an Ozon pro abgebauten VOC zusammenzufassen. Dazu wurden die Konzentrationen von Stickstoffdioxid und Hydroxyl-Radikal, die beim Abbau von VOCs auftraten, bestimmt.

Das Hydroxyl-Radikal ist im Reaktor und der Atmosphäre die Substanz, die hauptsächlich für den Verbrauch der VOCs verantwortlich ist. Die Konzentration dieses Radikals kann also in guter Näherung mit dem Verbrauch an VOC gleichgesetzt werden.

Stickstoffdioxid ist in der Atmosphäre ein Vorläufer des Ozons. Die Anteile des Tageslichts mit einer Wellenlänge ≤ 410 nm reichen aus, um das Stickstoffdioxid zu photolysieren:



Das entstehende Sauerstoff-Atom reagiert mit einem Sauerstoffmolekül und bildet so Ozon. Da die Geschwindigkeiten der Reaktionen der oben beschriebenen Ozon-Bildung bekannt sind und es sich dabei um den weitaus wichtigsten Prozess der Ozon-Bildung in der Troposphäre handelt, sollte bei Kenntnis der atmosphärischen Stickstoffdioxid-Konzentration auch

die gebildete Ozon-Menge abgeschätzt werden können. Zusätzlich sind in der Atmosphäre die meteorologischen Einflüsse zu berücksichtigen, da das gebildete Ozon durch Luftmassenbewegungen verteilt oder an einen anderen Ort transportiert werden kann.

Ist die Stickstoffdioxid-Menge pro oxidiertem VOC bekannt, kann auf die Ozon-Bildung, die durch den Abbau eines VOCs erzeugt wird, rückgeschlossen werden. In dieser Arbeit wird das Verhältnis zwischen gebildeter Stickstoffdioxid-Konzentration und oxidiertem VOC-Menge als NOCON-Faktor bezeichnet. Der NOCON-Faktor wird durch folgende Beziehung definiert:

$$\text{NOCON} = \frac{\Delta \text{NO}_2}{\Delta \text{VOC}}$$

Der Name des Verhältnisses geht auf *Hein* [1999] zurück und verweist auf die Stickstoffmonoxid(NO)-Konversionen(CONversions), die die Grundlage der Stickstoffdioxid-Bildung darstellen. Wo und wie häufig die NO-Konversionen im Abbau der VOCs vorkommen, ist in der folgenden Abbildung gezeigt.

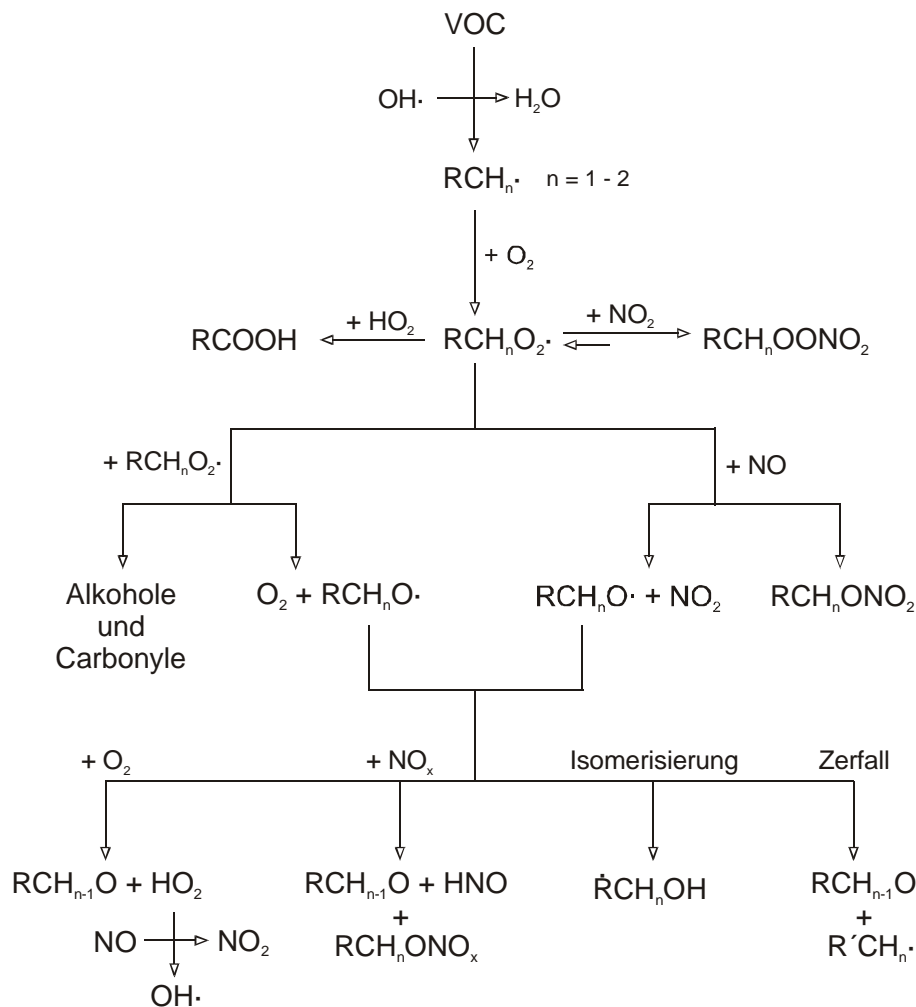


Abb. 1.1 Schematische Darstellung des Abbaus eines aliphatischen VOCs in NO_x-reicher Atmosphäre.

Der in Abb. 1.1 gezeigte schematische Mechanismus gilt für den atmosphärischen Abbau eines aliphatischen VOCs unter NO_x -reichen Bedingungen und bei Sonneneinstrahlung. Er gilt also für die Bedingungen, bei denen sich Ozon bilden kann. Bei anderen äußeren Bedingungen, zum Beispiel ländliche Luftmassen mit einer geringen NO_x -Konzentration oder aromatischen Substanzen, können sich gravierende Änderungen ergeben.

Die in der einleitenden Reaktion erzeugten Radikale $\text{RCH}_n\cdot$ reagieren mit Sauerstoff zu den Peroxy-Radikalen ($\text{RCH}_n\text{O}_2\cdot$). In NO_x -reichen Luftmassen können diese Radikale mit NO reagieren und so ein Alkoxy-Radikal ($\text{RCH}_n\text{O}\cdot$) und Stickstoffdioxid bilden. Dieser Schritt beinhaltet die erste Konversion von NO zu Stickstoffdioxid.

Dem Alkoxy-Radikal stehen verschiedene Reaktionskanäle zur Verfügung. Unter diesen ist auch die Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms durch Sauerstoff, wodurch das Hydroperoxy-Radikal (HO_2) gebildet wird. Dieses Radikal reagiert mit NO und bewirkt damit die zweite Konversion zu Stickstoffdioxid. Das in der Reaktion ebenfalls gebildete Hydroxyl-Radikal kann wieder VOCs angreifen, was zur Ausbildung eines autokatalytischen Zyklus führt.

Die Stickstoffdioxid-Bildung in dem atmosphärischen Abbau von VOCs ist also auf die gleichzeitige Konversion von Alkylperoxy- zu Alkoxy-Radikalen zurückzuführen. Aus dem Mechanismus ergibt sich für einen aliphatischen VOC ein NOCON-Faktor von zwei, weil zwei NO -Konversionen pro oxidiertem VOC auftreten. In Abb. 1.1 existieren aber noch einige weitere Reaktionskanäle, die ebenfalls durchlaufen werden können. Direkt beeinflussen diese Reaktionen die Ozon-Bildung nicht. Da sie aber die Peroxy-Radikale erzeugen, die für die Stickstoffdioxid- und damit die Ozon-Bildung verantwortlich sind, oder in Konkurrenz zur Bildung der Peroxy-Radikale stehen, wird die Ozon-Bildung nur indirekt, aber sehr entscheidend, beeinflusst. Der NOCON-Faktor wird insbesondere durch die Abbruchreaktionen mit den Stickoxiden in die Peroxonitrate ($\text{RCH}_n\text{OONO}_2$), Nitrate (RCH_nONO_2) und Nitrite (RCH_nONO) bestimmt. Diese unterbrechen den autokatalytischen Zyklus und produzieren kein Stickstoffdioxid. Auch die Selbstreaktion der Peroxy-Radikale kann zu einem Abbruch des autokatalytischen Zyklus, zumindest aber zu einer geringeren Bildung von Stickstoffdioxid führen. Die verringerte Stickstoffdioxid-Bildung führt in beiden Fällen zur Verringerung des NOCON-Faktors. Aber auch eine Erhöhung des NOCON-Faktors ist möglich. Durch die Isomerisierung und den Zerfall werden die Alkoxy-Radikale wieder in Radikale zurückverwandelt, in denen das ungepaarte Elektron formal auf einem Kohlenstoff-Atom lokalisiert ist. Diese Radikale entsprechen dem zu Anfang gebildeten Radikal $\text{RCH}_n\cdot$ und reagieren analog, wodurch die aus Zerfall und Isomerisierung gebildeten Radikale die Anzahl der NO -Konversionen erhöhen können.

Um die erwähnten NOCON-Faktoren zu erhalten, wurden mit der in Kapitel 2 beschriebenen Apparatur Messungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Wechsel auf das Hydroxyl-Radikal als Kettenstarter die Mechanismen wesentlich langsamer ablaufen lässt als die vorherigen Experimente [Hein, 1999], die mit Chlor gestartet wurden. Die Konzentrations-Zeit-Profile mussten einen längeren Zeitbereich abdecken, damit die NOCON-Faktoren bestimmt werden konnten.

Wegen der veränderten Messparameter wurden zuerst die spezifischen Reaktoreigenschaften mithilfe eines einfachen Photolyseexperiments bestimmt. Im Anschluss daran wurden einfache Reaktionssysteme aus der Literatur untersucht, um zu überprüfen, ob die ermittelten NOCON-Faktoren mit der Literatur in Einklang zu bringen sind. Zu diesem Zweck wurden die gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile mit numerischen Simulationen verglichen.

Nach diesen Überprüfungen wurde Toluol untersucht. Toluol ist durch seine hohen Emissionsraten und sein hohes Ozonbildungspotential die Substanz unter der Stoffklasse der aromatischen Verbindung, die in der Atmosphäre bei weitem das meiste Ozon erzeugt [Bloss *et al.*, 2005; Calvert *et al.*, 2002].

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert worden [Hoffmann *et al.*, 2005].

2 Experimenteller Aufbau

2.1 Zusammenfassende Übersicht

Die Arbeitsweise der hier verwendeten Apparatur unterscheidet sich erheblich von der einer herkömmlichen Smog-Kammer. Das führt zu veränderten Messbedingungen, die Abweichungen von den Bedingungen der Atmosphäre verursachen. Die hier durchgeführten Experimente zeichnen sich durch hohe NO-Konzentrationen und die gepulste Erzeugung des Hydroxyl-Radikals in hohen Konzentrationen aus. Das Hydroxyl-Radikal dient dabei als Starter der Reaktionskette. Darüber hinaus wird die Reaktionsmischung ständig erneuert. Eine vollständige Oxidation der VOCs zu Wasser und Kohlendioxid – wie in der Atmosphäre – ist also nicht möglich.

Durch die beschriebenen Reaktionsbedingungen kann die Oxidation der VOCs zeitlich komprimiert und für einzelne Substanzen untersucht werden. Die zeitliche Komprimierung der Oxidation, verbunden mit einem hohen Umsatz, ermöglicht die zeitaufgelöste Detektion des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxids. Die Komprimierung sorgt für eine zeitliche Beschleunigung und damit zu einer Konzentrationserhöhung vor allem des Hydroxyl-Radikals. Bei beiden detektierten Spezies handelt es sich um Schlüsselsubstanzen, die in nahezu allen atmosphärischen Abbaumechanismen vorkommen und auch zur Charakterisierung dieser dienen können.

Der Zeitbereich, in denen die Konzentrationen des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxids verfolgt werden können, reicht dabei von Mikrosekunden bis in den Zehntel-Sekunden-Bereich. Der außergewöhnlich große Bereich ermöglicht die Untersuchung von verschiedensten Fragestellungen zur Photooxidation von VOCs.

Die Methode, nur das Hydroxyl-Radikal und Stickstoffdioxid zu messen, hat sich in der Vergangenheit bewährt und zur Aufklärung zahlreicher Mechanismen bzw. Reaktionen beigetragen [Hein *et al.*, 1998; Hein *et al.*, 1999; Hein *et al.*, 2000; Mörs *et al.*, 1996].

Zur Durchführung der beschriebenen Messungen ist die in Abb. 2.1 dargestellte Apparatur sehr gut geeignet. Diese baut sich aus einzelnen Baugruppen auf, die im Anschluss kurz beschrieben werden. Die detaillierte Beschreibung erfolgt in den Folge-Kapiteln.

Die zum Start der Oxidation erforderlichen Hydroxyl-Radikale werden durch die Photolyse von Vorläufersubstanzen erzeugt. Als Photolyselichtquelle stand ein leistungsstarker gepulster Excimerlaser zur Verfügung. Die verwendeten Vorläufersubstanzen werden zusammen mit den technischen Eigenschaften des Excimerlasers in Kapitel 2.4 beschrieben.

Im Idealfall wird durch den Laserpuls in dem enthaltenen Gas nur eine Substanz photolysiert und daraus Hydroxyl-Radikale erzeugt, die in Gegenwart von Sauerstoff die Oxidation initiieren. Sauerstoff wurde in der Regel als Badgas benutzt. Bei Gesamtdrücken von 50 mbar war er für die Oxidationsprozesse in ausreichender Menge vorhanden. Die Reaktionen liefen in dem in Abb. 2.1 gezeigten Strömungsrohrreaktor ab, der in Kapitel 2.2 näher beschrieben wird.

Um den beschriebenen Austausch des Reaktionsgemisches in dem Reaktor zu gewährleisten, befindet sich vor dem Gaseinlass ein Gasdosiersystem und hinter dem Gasauslass eine leistungsstarke Vakuumpumpe. Die Gasversorgung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 2.2 dargestellt.

Die im Reaktor ablaufenden Reaktionen können über die Messung der Konzentrationen von Hydroxyl-Radikal und Stickstoffdioxid mittels empfindlicher Nachweise zeitaufgelöst verfolgt werden.

Das OH-Radikal kann wegen seiner starken Absorption bei 308 nm sehr gut mittels Laserlangwegabsorption (LLPA) quantitativ detektiert werden. Die Laserstrahlung zur Detektion wird durch einen Argon-Ionenlaser gepumpten Ring-Farbstofflaser erzeugt. Einzelheiten dieses Lasersystems finden sich in Kapitel 2.6.

Zum Nachweis des Stickstoffdioxids wird Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) eingesetzt. Ungewöhnlich ist in diesem Fall, dass die Anregung nicht gepulst sondern kontinuierlich erfolgt. Durch die kontinuierliche Anregung wird die Messung von zeitaufgelösten Konzentrations-Zeit-Profilen nach dem Puls des Photolyse-Lasers möglich. Im Vergleich zu einem gepulsten Detektions-System, das die Konzentrations-Zeit-Werte einzeln mit einem Integrator ermittelt, können die Messungen schneller und mit einer weitaus höheren Signalqualität der Konzentrations-Zeit-Profile durchgeführt werden. Da die Anregung kontinuierlich erfolgt, wird als Lichtquelle ein kontinuierlich arbeitender Argon-Ionenlaser eingesetzt, der Laserstrahlung bei 488 nm emittiert. Die technischen Einzelheiten des Lasers werden zusammen mit dem gesamten Nachweis in Kapitel 2.5 ausführlich beschrieben.

Trotz des hohen Umsatzes durch die Laserphotolyse können beide Messverfahren nur relativ kleine Messsignale detektieren. Daher werden die Signale des OH- und NO₂-Nachweises zuerst verstärkt und dann weiterverarbeitet. Einzelheiten zur Signalverarbeitung und den verwendeten Messverfahren sind in Kapitel 2.7 aufgeführt.

Abschließend werden in Kapitel 2.8 die verwendeten Chemikalien und deren Darstellung beschrieben.

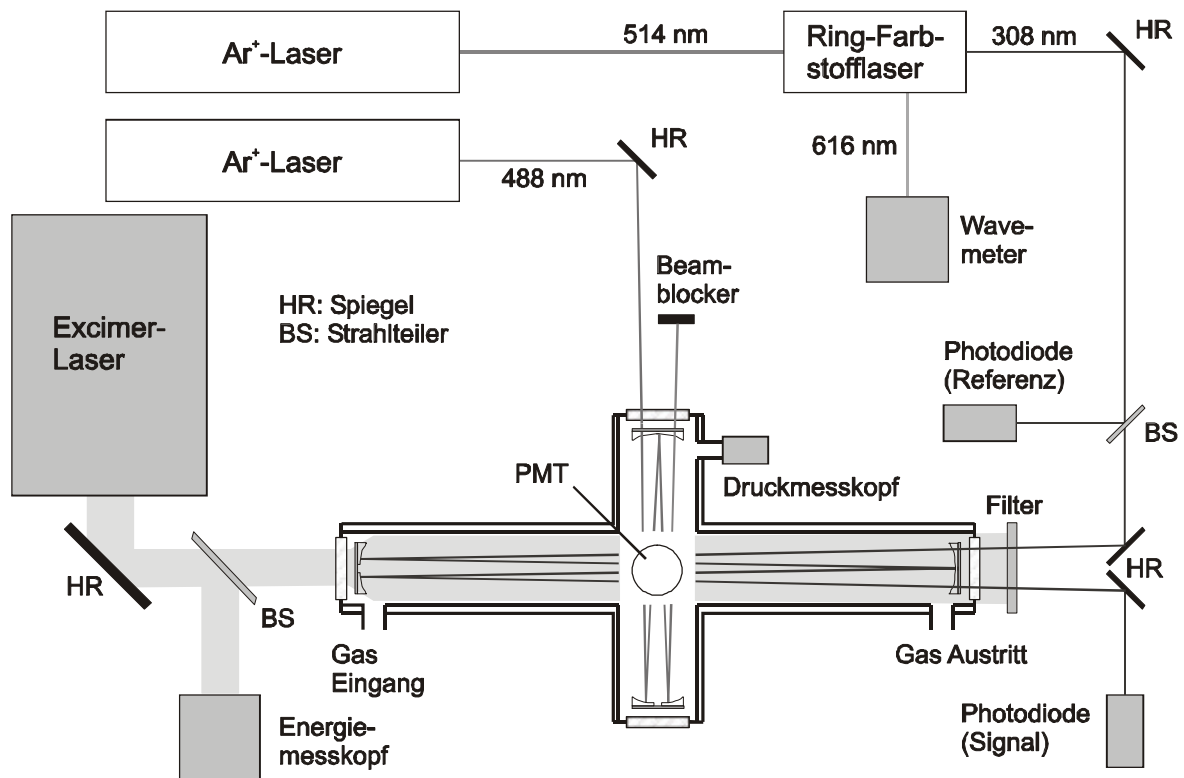


Abb. 2.1 Experimenteller Aufbau

2.2 Strömungsrohrreaktor

Der in dieser Arbeit benutzte Reaktor ist eine Weiterentwicklung der von *Hoffmann* [1991; 1992] entwickelten und von *Hein* [1999] benutzten Ausführung.

Kernstück des Reaktors ist ein Edelstahlwürfel, der eine Kantenlänge von 10 cm besitzt und aus Plattenmaterial in einer Stärke von 5 mm gefertigt worden ist. Alle Flächenmitten dieses Würfels besitzen Bohrungen von 50 mm Durchmesser. An diesen Löchern setzen Edelstahlrohre mit einem Innendurchmesser von 50 mm so an, dass sich Rohrachsen von 140, 60 und 40 cm ergeben. Die 140 und 60 cm langen Achsen sind horizontal angeordnet und in Abb. 2.1 zu erkennen. Die verbleibende Achse mit 40 cm steht senkrecht zu den beiden anderen und ist in der Abbildung nicht eingezeichnet.

Die kompletten Innenflächen des Reaktors sind mit schwarzem, graphitiertem Teflon beschichtet, um Reaktionen mit den Gasen sowie Adsorbaten zu minimieren. Darüber hinaus absorbiert die schwarze Farbe das Streulicht des Photolyse-Lasers. In beiden horizontalen Achsen gab es zu Beginn dieser Arbeit Blendensysteme, die ebenfalls Streulicht absorbierten. Im Verlauf dieser Arbeit ist jedoch erkannt worden, dass die Blenden in der 140 cm langen Achse zu einer Störung des Stickstoffdioxid-Signals nach etwa 20 ms führten. Aus diesem

Grund sind die Blenden entfernt worden, wohingegen die Blenden in der anderen horizontalen Achse noch installiert sind. Weitere Einzelheiten und die Messungen, die zur Identifizierung der Störung nötig waren, sind in Kapitel 5.1.1 beschrieben. Beide Rohrachsen sind an den Enden mit vakuumdichten Flanschen versehen. In diese Flansche sind nicht nur die Fenster für die Durchführung der verschiedenen Laserstrahlen eingelassen, sondern die Flansche tragen auch die Spiegelhalter für den spektroskopischen Nachweis, der in der jeweiligen Achse durchgeführt wird. In der Längsachse sind die Fenster aus Quarz gefertigt, um die Laserstrahlen im UV-Bereich nicht abzuschwächen. In der kurzen horizontalen Achse für den Stickstoffdioxid-Nachweis ist BK7 ausreichend. Zur Erhöhung der Transmission bzw. um das Streulicht zu minimieren, sind die Fenster mit einer Antireflex-Schicht versehen worden. Bei den Spiegelhaltern galt es zu beachten, dass sie gegenüber der Reaktionsmischung möglichst inert sein sollten. Sie wurden aus schwarz eloxiertem Aluminium gefertigt, was zusätzlich das Streulicht absorbiert. Bei den Verbindungen der Aluminiumteile wurde ausschließlich Edelstahl eingesetzt, da schon eine als Abstandshalter dienende verchromte Stahlkugel aufgrund von Korrosion zu erheblichen Verunreinigungen im Reaktor führte. Zur Justage der Spiegelhalter besitzen die Flansche von außen zugängliche Verstelleinheiten. Als Dichtmaterial wurde, wie auch bei allen anderen Dichtungen des Reaktors, Viton eingesetzt, das von aggressiven Gasen wie z.B. Chlor und Salpetersäure nicht oder nur in sehr geringem Maße zersetzt wird.

Die vertikale Achse wird oben durch einen Photomultiplier (PMT) vakuumdicht abgeschlossen. Dieser detektiert die Fluoreszenz-Strahlung des Stickstoffdioxid-Nachweises (siehe Kapitel 2.5). Der vakuumdichte Flansch der gegenüberliegenden Öffnung trägt einen Teflonzylinder, auf dem eine schwarz eloxierte Aluminiumplatte als einfacher Spiegelhalter installiert ist. Durch diese Anordnung wird ein Hohlspiegel so positioniert, dass er das Fluoreszenzlicht des Stickstoffdioxids, das nach unten abgestrahlt wird, auf den PMT fokussiert.

Die Leckrate des Reaktors betrug mit den oben beschriebenen Flanschen ca. 30 mbar in 24 Stunden oder $3.5 \cdot 10^{-4}$ mbar pro Sekunde, was bei den verwendeten Volumenströmen von 4 slm und dem damit verbundenem Austausch des Reaktorinhaltes innerhalb von 3 s keinen störenden Einfluss haben kann.

Um auch Reaktionen bei anderen als der Zimmertemperatur untersuchen zu können, ist die Außenwand des Reaktors doppelwandig ausgeführt und kann mit einem Kühlmittel gefüllt werden. Sollen Reaktionen über der Zimmertemperatur beobachtet werden, wird das Kühlmittel abgelassen und eine an den Flanschen befindliche Heizung eingeschaltet. Diese

Heizung sorgt bei Tieftemperaturmessungen auch dafür, dass die in den Flanschen eingelassenen Fenster nicht beschlagen. Als Kühlmittel wurde zuerst Kryo 85 der Firma Lauda eingesetzt, mit dem jedoch das Problem auftrat, dass der OH-Nachweis durch Schwingungen gestört wurde. Möglicherweise wurden diese Störungen durch Wasser ausgelöst, das als Verunreinigung in dem Kühlmittel enthalten war. Bei tiefen Temperaturen trübte sich das Kühlmittel, was durch das Ausfrieren des Wassers verursacht worden sein könnte. Die damit verbundene Viskositätserhöhung wäre dann die Ursache für die Schwingungen.

Durch einen Wechsel auf technischen Ethanol als Kühlmittel konnten diese Probleme eliminiert werden. Mit diesem Kühlmittel und einem Kryostaten (KT 90, Haake) konnten im Reaktor ohne Probleme – 40 °C erreicht werden. Versuche, das Gas weiter abzukühlen, wurden nicht unternommen. Es sollte aber möglich sein, noch tiefere Temperaturen im Reaktor zu erreichen. Um die angegebene Temperatur im Reaktor homogen zu erreichen, musste der in den Reaktor hineingehende Gasstrom bereits vorgekühlt werden.

Der Strömungsrohrreaktor ist zusammen mit den Lasersystemen des OH- und NO₂-Nachweises auf einer Gewinderasterplatte aus Edelstahl (Fa. Newport) montiert. Der gesamte Aufbau wird dabei durch Schwingungsdämpfer vor Vibrationen und Stößen geschützt. Durch den Aufbau auf einer gemeinsamen Standfläche und den Schwingungsdämpfern ist eine Justage der optischen Anordnung aufgrund äußerer Störeinflüsse, wie z. B. Temperaturänderungen, nur etwa einmal im Jahr erforderlich.

2.3 Gasversorgung

Die für die Gasmischungen nötigen Gase wurden, mit Ausnahme von Wasserstoffperoxid, Sapersäure und den VOCs, Druckflaschen entnommen. Sauerstoff und Stickstoff wurden durch Teflonschläuche zum eigentlichen Gasdosiersystem geführt. Obwohl NO und Stickstoffdioxid als Mischungen in Stickstoff vorlagen, mussten aufgrund der hohen Aggressivität der beiden Gase Materialien verwendet werden, die widerstandsfähiger waren als die sonst verwendeten. Im Gegensatz zu Sauerstoff und Stickstoff werden für die aggressiven Gase Edelstahldruckminderer eingesetzt. Trotz des hochwertigen Materials kann durch eindringende Luftfeuchtigkeit in Verbindung mit dem jeweiligen Stickoxid der Druckminderer korrodiert werden. Deswegen waren die Druckminderer entweder in die Gasversorgung eingebaut, oder sie wurden mit speziellen Blindstopfen luftdicht verschlossen. Das Eindringen von Luftfeuchtigkeit schädigte aber nicht nur die Geräte, sondern es führte auch zum Abbau von NO und Stickstoffdioxid. Die Zuleitungen zum Gasdosiersystem

wurden insbesondere beim NO möglichst kurz gewählt, um die Verweilzeit in den Leitungen möglichst klein zu halten. Zusätzlich wurden die Verbindungen zwischen Druckminderern und Gasdosiersystem mit Stahlflexleitungen (Swagelok) ausgeführt, die durch die fest eingebauten Flansche besser abdichten als die normalen Teflonschläuche.

Gasförmiges Wasserstoffperoxid wurde mithilfe eines Sättigers erhalten. Wegen der Komplexität des Verfahrens wird die Wasserstoffperoxidversorgung am Ende dieses Kapitels gesondert beschrieben. Die untersuchten flüssigen VOCs und die Salpetersäure wurden erst sorgfältig entgast, verdampft und das so erhaltene Gas in 20 ℓ Glaskolben eingefüllt. Die gasförmigen VOCs konnten direkt, wie geliefert, in die Kolben eingefüllt werden. Dabei wurden die Kolben nur soweit gefüllt, dass durch Auffüllen mit Stickstoff auf ca. 1 bar 4- bis 8-prozentige Mischungen der VOCs erhalten wurden. Nachteilig ist dabei die begrenzte Menge an Gasmischung, weswegen es bei hohem Bedarf an VOC oder Salpetersäure zu Engpässen kommen kann. Hergestellt wurden die Mischungen mithilfe des unten gezeigten Gasdosiersystems.

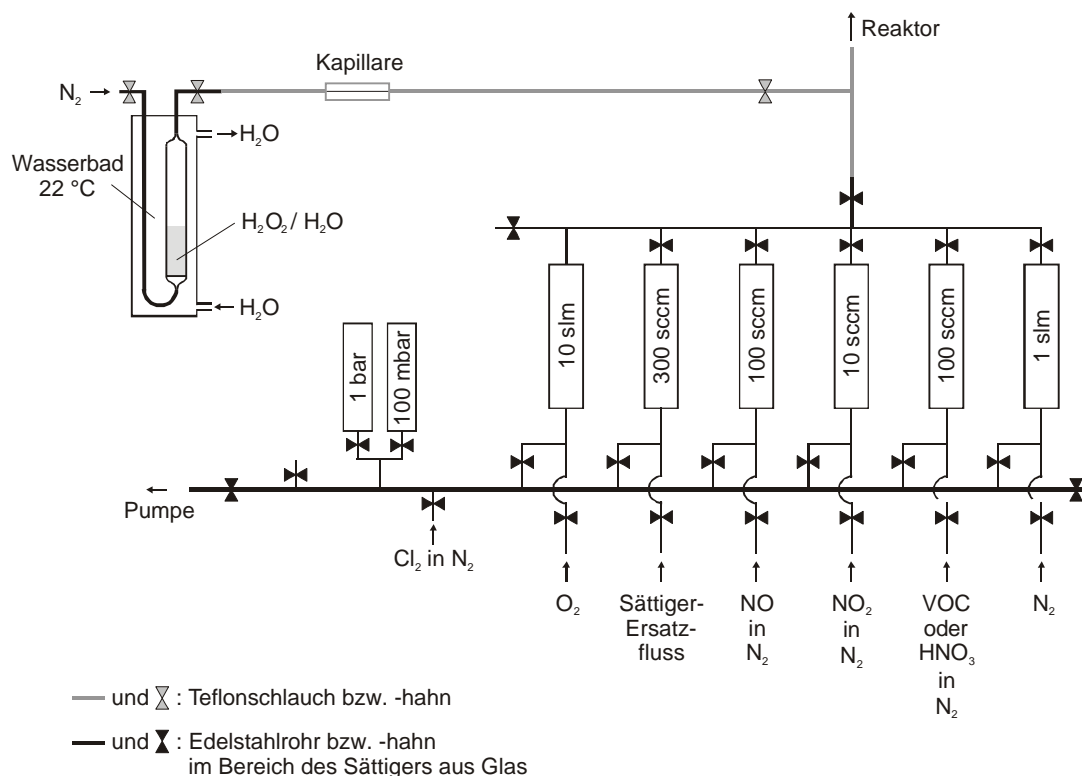


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der Gasversorgung. Druckmessköpfe sind durch Angabe des Arbeitsbereichs in bar bzw. mbar, Massendurchflussregler durch die Angabe der Durchflussmenge in slm bzw. sccm gekennzeichnet.

Es handelt sich dabei um eine Vakuumlínie, die aus Edelstahlrohren und -rohrverschraubungen (Swagelok) gefertigt ist. Zur Steuerung der Gasflüsse sind an geeigneten Stellen

Hähne (Whitey) und zur Dosierung Massendurchflussregler (Typ 1359, MKS) eingefügt. Zusätzlich können Drücke mit Messköpfen in zwei Bereichen bestimmt werden. Geringe Drücke können mit einem Messkopf (Typ 127, MKS) bis 100 mbar bestimmt werden. Zum Auffüllen der Gasmischungen steht ein zweiter Druckmesskopf (Typ 127, MKS) mit einem Messbereich bis 1000 mbar zur Verfügung. Die von beiden Messköpfen ermittelten Spannungswerte werden durch ein Anzeigegerät (PR 4000, MKS) in Drücke umgerechnet und angezeigt. Entleert werden kann die Vakuumlinie und die für die Gasmischungen benutzten Glaskolben mit einer Vakuumpumpe (D16 BCS, Leybold).

Mit den im Gasdosiersystem enthaltenen Massendurchflussreglern wurden die einzelnen Gasflüsse so geregelt, dass die benötigten Konzentrationen im Reaktor erhalten wurden. Die Steuerung aller Massendurchflussregler erfolgt durch einen Gasfluss-Controller (647b, MKS). Der Sollwert für die Regler kann mit dem Controller selbst oder der Steuersoftware [Hoffmann, 2005] gesetzt werden. Die eingestellten Gasströme werden dann bis auf $\pm 1\%$ genau eingeregelt. Um diese Genauigkeit zu erreichen, wurden die Konzentrationen der Gasmischungen so gewählt, dass die Massendurchflussregler etwa mit der Hälfte des möglichen Flusses betrieben wurden. Sinkt der Fluss unter 5 % des möglichen ab, kann es zu Schwankungen um den Sollwert kommen. Bei sämtlichen ausgewerteten Messungen lag darum der Fluss immer über 5 % des Maximalwerts. Außerdem wurde der Nullpunkt der Massendurchflussregler vor jeder Messreihe neu bestimmt, indem der bei der Messung übliche Vordruck eingestellt und der Ausgang des Massendurchflussreglers evakuiert wurde. In diesem Zustand wurde der Fluss mithilfe des Steuerprogrammes [Hoffmann, 2005] auf Null gesetzt. Die Konzentration des Wasserstoffperoxids wurde nicht mit den Massendurchflussreglern, sondern – wie am Ende des Abschnitts beschrieben – eingeregelt. Durch den katalytischen Zerfall des Wasserstoffperoxids an den geheizten Edelstahlwänden des Massendurchflussreglers wäre seine Konzentration im Gasstrom stark vermindert worden. Die über einen Massendurchflussregler in den Reaktor gelangte Menge hätte nicht ausgereicht, um in der Photolyse die erforderliche Menge an Hydroxyl-Radikal zu erzeugen. Auch ohne die Kenntnis des exakten Gasstroms konnte die Konzentration des Wasserstoffperoxids durch die Geschwindigkeit des Verbrauchs an Hydroxyl-Radikalen bestimmt werden. Dabei wurde der Abfall der Hydroxyl-Radikale vermessen und nach pseudo-erster Ordnung ausgewertet. Bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für den Angriff von Hydroxyl-Radikalen an Wasserstoffperoxid kann so die Konzentration des Peroxids berechnet werden. Bei konstantem Druck im Reaktor können mithilfe der Volumenströme und deren Zusammensetzung die Konzentrationen durch das Steuerprogramm [Hoffmann, 2005] berechnet werden.

Die berechneten Konzentrationen wurden bis auf zwei Ausnahmen für die Simulationen verwendet.

Die Konzentrationen der VOCs und der HNO_3 wurden nicht dem Steuerprogramm entnommen, sondern in gleicher Weise wie die des Wasserstoffperoxids bestimmt. Der bei der Bestimmung der Wasserstoffperoxid-Konzentration erhaltene Abfall erster Ordnung wurde aber bei der Berechnung der VOC-Konzentration berücksichtigt, weil sich bei diesen Experimenten Wasserstoffperoxid als Verläufer für das Hydroxyl-Radikal im Reaktor befinden muss. Vergleiche zwischen den so bestimmten Konzentrationen und den über die Gasflüsse berechneten, wiesen Unterschiede um etwa 5 % auf. Dabei waren die über die kinetischen Messungen berechneten Konzentrationen stets kleiner.

Wenn auch einige Konzentrationen indirekt bestimmt worden sind, so waren doch alle Konzentrationen der Reaktionsmischung genau bekannt. Zur notwendigen Durchmischung der einzelnen Komponenten wurden, wie in Abb. 2.2 zu erkennen, alle Volumenströme zuerst zusammengeführt und in einem Teflon-Schlauch zum Reaktor geleitet. In die Leitung zum Reaktor wird auch der Gasstrom mit dem Wasserstoffperoxid eingespeist, weil dieser so alle metallischen Oberflächen umgeht. Nach der Zugabe ist noch ausreichend Weg bzw. Zeit, damit sich das Wasserstoffperoxid mit dem restlichen Gasstrom mischen kann. Der so erzeugte Gasstrom wird, wie in Abb. 2.1 gezeigt, an einem Ende der langen Achse in den Reaktor hineingeführt und tritt an dem anderen Ende der Achse wieder aus. Um die benutzte Reaktionsmischung wieder aus dem Reaktor zu entfernen, befindet sich am Gasauslass eine leistungsstarke Drehschieberpumpe (D 65 BCS, Leybold), deren Saugleistung durch ein Regelventil (Typ 153, MKS) gesteuert werden kann. Der aktuelle Druck im Reaktor wird von einem Messkopf (Typ 127, MKS), Messbereich bis 100 mbar, erfasst und an einen Gasfluss-Controller (647b, MKS) weitergeleitet. Dieser steuert das Regelventil, wodurch der Druck bei dem eingestellten Wert konstant gehalten wird. Bei dem Gasfluss-Controller handelt es sich um das gleiche Gerät, das auch die Massendurchflussregler steuert. Durch das beschriebene Regelsystem wurde für die gezeigten Messungen ein Druck von 50 mbar eingestellt.

Die Einstellung des Regelventils für den genannten Druck ist aber auch von dem Gesamtfluss abhängig. Dieser sollte so hoch sein, dass eine merkliche Akkumulation von Reaktionsprodukten verhindert wird, da es sonst zu unerwünschten Beeinflussungen der Messergebnisse kommen kann. Andererseits kann es durch einen zu hohen Fluss zu Turbulenzen im Reaktor kommen. Da der Reaktorinhalt, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, nicht vollständig photolysiert wird, existieren im Reaktor Bereiche mit unterschiedlich großem Umsatz. Durch Turbulenzen können Gaspakete mit niedrigem Umsatz in den Strahlengang der beiden Nach-

weise gelangen, was ebenfalls zur Verfälschung der Messergebnisse führt. Als Kompromiss wurde ein Gesamtvolumenstrom von 4 Standardkubiklitern pro Minute (slm) gefunden. Daraus ergibt sich eine lineare Strömungsgeschwindigkeit von ca. 46 cm/s. Zusammen mit der Länge des Reaktors kann daraus die Anzahl der Laserpulse errechnet werden, die maximal die Reaktionsmischung photolysieren. Die vom Excimerlaser durchlaufene Achse des Strömungsrohrreaktors hat eine Länge von 140 cm. Die Länge des Beobachtungsvolumens ergibt sich aber aus dem Abstand des White-Spiegelsystems, der in der langen Achse 120 cm beträgt. Es ergeben sich also vor und nach dem Beobachtungsvolumen jeweils 10 cm Weglänge mit Reaktionsmischung, die ebenfalls photolysiert wird. In den 10 cm vor dem Nachweisvolumen können sich Produkte bilden und diese können durch den Gasstrom in das Nachweisvolumen gebracht werden. Dagegen ist die Photolyse in dem Teilstück nach dem Beobachtungsvolumen nicht zu berücksichtigen. Die untersuchte Reaktionsmischung kann also auf 130 cm Länge photolysiert werden. Bei der angegebenen Strömungsgeschwindigkeit wird diese Strecke innerhalb von etwa 3 Sekunden zurückgelegt. Je nach Umsatz der Reaktionsmischung wurde der Photolyse-Laser mit einer Repetitionsrate von einem oder einem halben Hertz betrieben, was für die Reaktionsmischung eine drei- bzw. zweimalige Photolyse bedeutet.

Aufgrund des aufwändigeren Verfahrens der Erzeugung des Wasserstoffperoxid-Gasstroms soll es im Folgenden ausführlicher erläutert werden. Wie schon erwähnt, wird Wasserstoffperoxid durch einen Sättiger in die Gasphase gebracht. Vom Prinzip her befindet sich das Wasserstoffperoxid in einem Glasrohr, das unten mit einer Fritte abgeschlossen ist. Durch die Fritte wird Stickstoff mit Drücken zwischen 0.5 und 2 bar geleitet. Der Stickstoffstrom wird durch die Fritte zerteilt und perlt als kleine Blasen durch das Wasserstoffperoxid. Aufgrund seines Dampfdrucks geht Wasserstoffperoxid in die Stickstoffbläschen über. Um die daraus resultierende Abkühlung des Wasserstoffperoxids zu verhindern, wird der Sättiger durch ein Wasserbad bei 22 °C temperiert. Oberhalb der Flüssigkeit wird so ein Stickstoffstrom erhalten, in dem ausreichend Wasserstoffperoxid enthalten ist. Neben dem Wasserstoffperoxid ist in dem Stickstoffstrom auch immer Wasser als dritte Komponente enthalten, da in dem Sättiger stets ein Gemisch aus Wasser und Wasserstoffperoxid vorliegt. Zu Beginn kann in den Sättiger nur eine 60 prozentige Lösung eingefüllt werden, da höher konzentriertes Wasserstoffperoxid kommerziell nicht erhältlich ist. Aufgrund seines niedrigeren Dampfdrucks wurde die Wasserstoffperoxid-Konzentration durch den Betrieb des Sättigers erhöht. Dieser Aufkonzentration wirkt jedoch der Zerfall des Peroxids zu Wasser entgegen, so dass

immer Wasser im Sättiger enthalten ist. Es konnten aber zu keiner Zeit Hinweise gefunden werden, die auf eine Störung der Reaktionssysteme durch Wasser hindeuteten.

Direkt konnte der Gasstrom leider nicht in den Reaktor geleitet werden, da er für die benötigte Konzentration viel zu groß war. Aus diesem Grund musste eine Möglichkeit der Dosierung gefunden werden, die sich wegen der Reaktivität des Wasserstoffperoxids schwierig gestaltete. Wie erwähnt, scheidet die übliche Dosierung über einen Massendurchflussregler aus, da diese aus Metall gefertigt sind und Wasserstoffperoxid sich daran zersetzt. Eine Regelung über einen Teflonhahn scheidet ebenfalls aus, weil damit die Erzeugung der benötigten kleinen Volumenströme nicht möglich ist. Für die geeignete Reduzierung des Gasstroms wurden daher feine Kapillaren eingesetzt. Diese lassen sich aus Glasrohren durch Anschmelzen und anschließendes Langziehen gewinnen. Für die Verwendung als Flussminderer wurde ein Ende der Kapillare abgeschnitten und gegebenenfalls die Kapillare noch weiter gekürzt, wenn ein höherer Fluss benötigt wurde. In dieser Form wurde die Kapillare zwischen Sättiger und Zuleitung zum Reaktor eingesetzt.

Durch Variation der Vordrücke und verschiedene Kapillaren lassen sich so Flüsse im Bereich von 50 sccm bis einigen slm erzeugen. Die Eigenschaften der Kapillare geben dabei den groben Fluss vor, der durch den Vordruck fein abgestimmt werden kann. Umständlich ist bei diesem Verfahren, dass der erzeugte Fluss nicht berechnet oder abgeschätzt werden kann. Der Volumenstrom durch eine Kapillare kann zwar über das Hagen-Poiseuillesche Gesetz berechnet werden, aber die hier verwendeten Kapillaren sind durch den Herstellungsprozess konisch geformt. Eine genaue Angabe der Länge oder des Durchmessers ist somit nicht möglich. Daher wurde der Volumenstrom über einen Druckanstieg bestimmt. Durch Vergleich des Druckanstiegs, der von der Kapillare erzeugt wurde, mit einem Druckanstieg eines bekannten Flusses konnte der Volumenstrom der Kapillare berechnet werden. Die Volumenstrombestimmung sollte nicht nur einmal, sondern in regelmäßigen Abständen für eine Kapillare durchgeführt werden, da von deren Spitze unbemerkt Stücke abbrechen können. Außerdem wird der Volumenfluss durch die Höhe der Wasserstoffperoxid-Lösung im Sättiger beeinflusst. Die über den Druckanstieg bestimmten Volumenflüsse wiesen in etwa Fehler von 5 % auf. Da die Konzentration des Wasserstoffperoxids über kinetische Untersuchungen bestimmt wurde, können durch Fehler bei der Bestimmung des Volumenflusses nur die anderen Konzentrationen verfälscht worden sein. Zur Berechnung der einzelnen Konzentrationen im Reaktor ist auch der Gesamtfluss erforderlich, weil bei konstantem Druck die Erhöhung eines Flusses die Erniedrigung der anderen Konzentrationen zur Folge hat. Bei einem Gesamtfluss von 4 slm und typischen Volumenflüssen durch die Kapillare von

200 sccm sind die durch den Fehler des bestimmten Volumenflusses zu erwartenden Abweichungen zu vernachlässigen. Der Gesamtfluss wird natürlich auch dadurch verfälscht, dass das Wasserstoffperoxid unter Umgehung aller Massendurchflussregler in den Reaktor gelangt. Das Steuerprogramm [Hoffmann, 2005] benötigt den Fluss durch den Sättiger für die korrekte Berechnung des Gesamtflusses. Ein nicht benutzter Massendurchflussregler wurde daher auf den Wert des Volumenstroms durch die Kapillare eingestellt. Mit dieser Vorgehensweise wurde der Gesamtfluss korrekt berechnet.

Als äußerst lang erwies sich die Einlaufzeit einer Kapillare bis im Reaktor eine konstante Wasserstoffperoxid-Konzentration erreicht wurde. Durch Auswertungen der kinetischen Messungen wurden Zeiten von etwa drei Stunden bestimmt. Konstante Konzentrationen bedeuten in diesem Zusammenhang Änderungen von weniger als 10 % während der gesamten Messungen an einem Messtag, in denen der VOC-Abbau mit NO untersucht wurde.

Insgesamt nahmen diese Messungen in der Regel zwei bis drei Stunden in Anspruch. In diesem Zeitabschnitt durfte sich die Konzentration nur um die genannten 10 % ändern, damit für die Simulationen die korrekten Startkonzentrationen zur Verfügung standen. Die Konzentration des Wasserstoffperoxids wurde in der Regel vor und nach den Messungen des VOC-Abbaus bestimmt, um mögliche Änderungen zu erfassen.

2.4 Laserphotolyse

Zur Photolyse von Substanzen sind prinzipiell zwei Dinge erforderlich: Eine ausreichend starke Lichtquelle und eine Substanz, die Strahlung aus dem Spektralbereich der Lichtquelle absorbieren und daraufhin zerfallen kann. Die Lichtquelle besteht in diesem Fall aus einem Laser. Sollen quantitative Untersuchungen durchgeführt werden, so muss auch die Energie bzw. Leistung des Lasers bekannt sein. Laser und die Energieabschätzung werden im folgenden Kapitel näher erläutert. Anschließend werden die photolysierten Substanzen und deren Eigenschaften beschrieben.

Photolyse-Laser

Als Photolyse-Laser dient, wie in Abb. 2.1 gezeigt, ein Excimerlaser (EMG 200E, Lambda Physik). Dieser befindet sich jedoch nicht wie der übrige Teil der Apparatur auf einer Gewinderasterplatte, sondern steht auf einem eigenen Tisch. Im Vergleich zu den anderen Lasersystemen ist dieser Laser hinsichtlich seiner Justierung unempfindlicher, so dass diese Art der Aufstellung nicht zu Problemen führt.

Excimerlaser erzeugen Laserstrahlung, indem eine elektrische Entladung durch eine Gas-mischung erfolgt. Die Gasmischungen bestehen bei dem hier verwendeten Laser aus Fluor, einem Edelgas und Helium als Badgas. Die Wahl des Edelgases bestimmt die Wellenlänge, die der Laser emittiert. Für die hier gezeigten Messungen wurde nur Krypton eingesetzt, so dass Laserstrahlung bei 248 nm erzeugt wird. Da die Effizienz der Entladung vom Druck abhängt, wurde der Laser bei einem Gesamtdruck von 2.5 bar betrieben. Die Energie sowie weitere Spezifikationen, die der Hersteller für den Laser angibt [*Lambda Physik*, 1981], sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1 Spezifikationen des Herstellers für den zur Photolyse benutzten Excimerlaser. Die maximale Pulsenergie wurde durch eigene Messungen ermittelt.

Laser	EMG 200E
Gasmischung	F ₂ / Kr / He
Maximale Pulsenergie [mJ]	550
Impulshalbwertsbreite [ns]	16
Strahlabmessungen [mm]	9 x 26
Divergenz [mrad]	2 (vertikal) 4 (horizontal)
Amplitudenstabilität [%]	± 5

Die angegebene maximale Pulsenergie war für einige Experimente zu hoch, so dass sie abgeschwächt werden musste. Für einige Fragestellungen war es darüber hinaus erforderlich, dass die Pulsenergie variiert wurde. Zwar alterte die Gasmischung des Excimerlasers, wodurch sich die Energie pro Puls verringerte, aber in manchen Fällen musste noch stärker abgeschwächt werden. Zur Abschwächung wurde ein Metallnetz zwischen Laser und Strahlteiler gebracht. Reichte eine Lage des Metallnetzes nicht aus, wurde es mehrlagig in den Strahlengang gebracht.

Wie aus Abb. 2.1 zu entnehmen ist, liefen die vom Laser erzeugten Pulse zuerst durch einen Strahlteiler und wurden erst dann mithilfe eines hochreflektierenden dielektrischen Spiegels in den Reaktor eingekoppelt. Der Strahlteiler besteht aus einer einfachen Quarzplatte, von deren Vorder- und Rückseite je ca. 5 % der einfallenden Strahlung zurückreflektiert werden.

Die reflektierte Strahlung wird auf einen Energiemesskopf (LMP 10, Coherent) geleitet, der die eingestrahlte Energie in eine Spannung umwandelt und an ein Energiemessgerät (Labmaster E, Coherent) zur Umrechnung in eine Energie weitergeleitet. Auf diese Art können die Pulsenergien ermittelt und dem Messprogramm zur weiteren Bearbeitung und Speicherung zur Verfügung gestellt werden. Die Einkopplung des Lasers in den Reaktor sollte zwar sorgfältig vorgenommen werden, aber durch die Eigendivergenz und den Durchgang durch die Spiegel des OH-Nachweises, die für 248 nm transparent sind, wird das Laserprofil stark aufgeweitet und nahezu der gesamte Reaktor ausgeleuchtet. Belegt wurde dies durch die Kontrolle von Blenden, die in der Längsachse des Reaktors installiert waren. Im Neuzustand waren die Blenden schwarz eloxiert. Durch den Messbetrieb sind sie komplett ausgebleicht worden, so dass über den gesamten Querschnitt in der Längsachse Laserstrahlung anzunehmen ist. Wie schnell und wie stark sich das Laserprofil beim Durchgang durch den Reaktor radial aufweitet, kann jedoch nicht angegeben werden. Es sollte sich bei dem Laserprofil jedoch um ein rechteckiges handeln, das zu den Rändern hin exponentiell abfällt. Daraus resultiert in der Mitte der Reaktorachse ein höherer Umsatz als weiter außen, und es kommt zur Diffusion aus der Mitte heraus. Tatsächlich wurden für das OH-Radikal eine Diffusion von 10 s^{-1} und für Stickstoffdioxid eine Diffusion von 4 s^{-1} bestimmt. Ausführlicher wird die Diffusion und deren unterschiedliche Werte für das Hydroxyl-Radikal und Stickstoffdioxid in Kapitel 5.1.1 behandelt. Zusätzlich müssen die Nachweise für das Hydroxyl-Radikal und das Stickstoffdioxid die Zonen des höchsten Umsatzes erfassen, da es sonst zu Messfehlern kommt. Das Problem wird zwar durch die oben beschriebene Aufweitung des Photolyse-Laserstrahls verkleinert, es empfiehlt sich aber eine Probemessung mit einem bekannten Reaktionssystem, um mögliche Justagefehler zu erfassen.

Die beim Durchlaufen der Spiegel verursachte Aufweitung und normalerweise auch Abschwächung des Laserstrahls führt zu einer Diskrepanz zwischen der tatsächlich im Reaktor vorhandenen und der am Messkopf ermittelten Energie. Aus diesem Grund hat *Hein* [1999] durch simultane Messung im und vor dem Reaktor eine Beziehung zwischen beiden Größen aufgestellt. Diese gilt nicht nur für die hier benutzte Laserstrahlung bei 248 nm, sondern auch bei 355 nm und ist in Abb. 2.3 gezeigt.

Die eingezeichnete Gerade entspricht einer Gleichung der Form $y = mx + b$, in der $m = 6.75$ und $b = 0.0 \text{ mJ}$ ist. Die gute Übereinstimmung mit den Messpunkten wird mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9988 belegt. Wird die so erhaltene Energie zur Berechnung der photolysierten Substanzmenge herangezogen, muss nach *Hein* [1999] ein Fehler von bis zu 40 % berücksichtigt werden. Der Fehler gilt aber schon für die photolysierte Substanz-

menge und berücksichtigt weitere Unsicherheiten in den Parametern, die für die Berechnung der Substanzmenge erforderlich sind. Trotz des großen Fehlers ist die ermittelte Beziehung eine große Hilfe, wenn Photolyseausbeuten abzuschätzen sind.

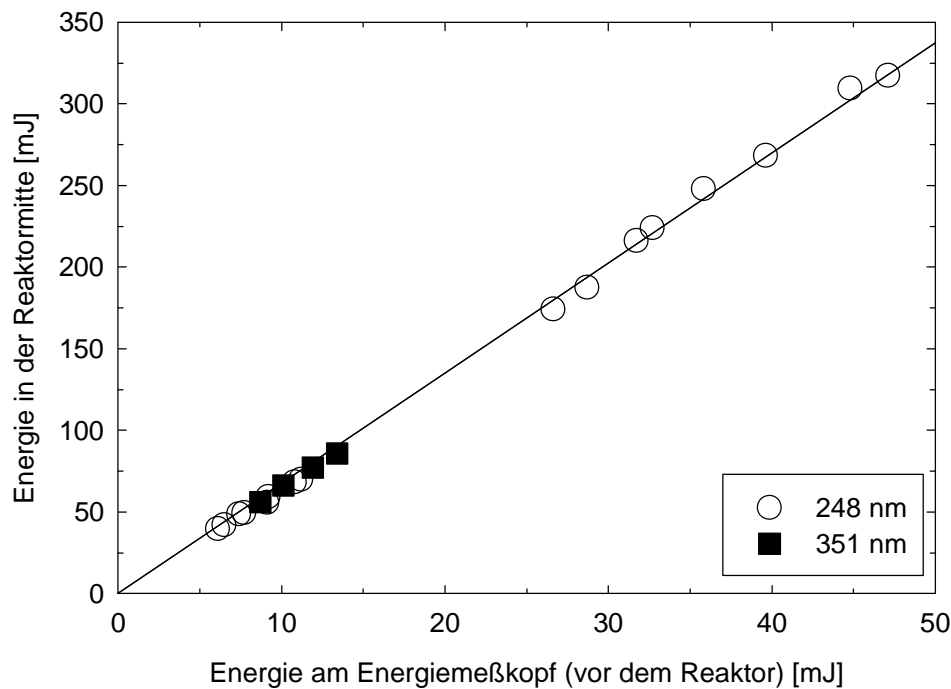


Abb. 2.3 Grafische Darstellung der tatsächlichen Pulsenergie im Reaktor als Funktion der vor dem Reaktor gemessenen. Aus [Hein, 1999].

Photolytisch aktivierbare Radikalkettenstarter

Der Abbau der VOCs verläuft in der Atmosphäre und auch bei den hier gezeigten Experimenten mit NO-Anwesenheit als Radikalkettenmechanismus. Das impliziert aber, dass die Radikalkette in irgendeiner Form gestartet werden muss. Ein wichtiger Kettenstarter in der Atmosphäre ist das Hydroxyl-Radikal, das auch in den hier gezeigten Experimenten ausschließlich als Kettenstarter verwendet wurde. In beiden Fällen muss dieses Radikal immer wieder neu erzeugt werden, da es hoch reaktiv ist und mit der Zeit abreagiert. In der Troposphäre wird das Hydroxyl-Radikal durch die Photolyse von atmosphärischen Bestandteilen durch das Sonnenlicht bzw. daraus resultierenden Reaktionen gebildet. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist diese Art der OH-Produktion leider nicht geeignet, weil das Hydroxyl-Radikal kontinuierlich und in zu kleinen Konzentrationen gebildet wird.

Eine photolytische Erzeugung für die durchgeführten kinetischen Untersuchungen ist aber durchaus sinnvoll, da durch den zur Verfügung stehenden Laser sehr schnell eine erhebliche Energiemenge in die Reaktionsmischung eingebracht werden kann. Durch die beschriebenen Eigenschaften wird ein zeitlich sehr kurzer Startpunkt mit einem hohen Umsatz erzeugt. Der kurze Startpunkt sorgt dabei für kinetisch gut auswertbare Konzentrations-Zeit-Profile von schnellen Prozessen und der hohe Umsatz für hohe Konzentrationen der detektierten Substanzen, die messtechnisch immer anzustreben sind.

Werden Reaktionssysteme durch die Photolyse einer Vorläufersubstanz gestartet, ist anzustreben, dass keine signifikanten Mengen anderer Komponenten der Reaktionsmischung photolysiert werden. Dies führt in der Regel zu unerwünschten Reaktionen. Allein im Fall der Toluol-Oxidation wurde durch die Wellenlänge des Excimerlasers Toluol photolysiert. Der Einfluss dieser Photolyse musste in den Mechanismen berücksichtigt werden.

Als Vorläufersubstanzen für Kettenstarter dienten in der hier vorgestellten Arbeit Wasserstoffperoxid, HNO_3 und Toluol. Wasserstoffperoxid wurde dabei am häufigsten verwendet. Die im Reaktor stattfindende Photolyse erzeugte aus einem Wasserstoffperoxid-Molekül zwei Hydroxyl-Radikale. In den Experimenten mit HNO_3 wurde kein klassischer Radikalkettenmechanismus initiiert. Obwohl bei der Photolyse von HNO_3 das Hydroxyl-Radikal und Stickstoffdioxid entsteht, kommt es nicht zur Ausbildung einer ausgeprägten Reaktionskette. Im Gegensatz zu den OH-initiierten VOC-Abbaumechanismen, bei denen die Reaktionskette sehr häufig durchlaufen wird, wird bei den Photolyse-Experimenten der HNO_3 das Hydroxyl-Radikal beim Durchlaufen des Mechanismus nur in sehr geringen Mengen zurückgebildet. Der Angriff des Hydroxyl-Radikals an HNO_3 erzeugt zwar NO_3 , das nachts in der Atmosphäre die Rolle des Hydroxyl-Radikals übernimmt [Sadanaga *et al.*, 2003], aber auch diesem Oxidants fehlt ein VOC zur Initiierung einer Reaktionskette. Genau dieses Verhalten ist aber eine Voraussetzung für die in Kapitel 5.1 beschriebenen Untersuchungen.

Toluol dagegen ist keine klassische Vorläufersubstanz. Ihm stehen, wie in Abb. 2.4 gezeigt, zwei Reaktionskanäle zur Dissoziation zur Verfügung [Ni *et al.*, 2004]. Ein Verzweignungsverhältnis zwischen den beiden Kanälen ist nicht bekannt.

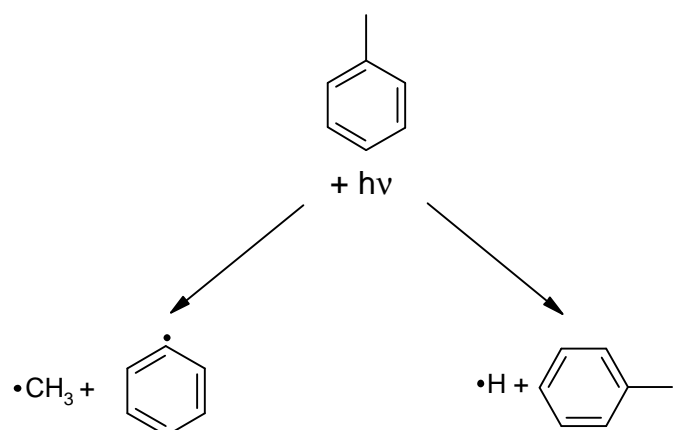


Abb. 2.4 Photolysekanäle des Toluols bei einer Anregungswellenlänge von 248 nm.

Auch in diesem Fall wird durch die Weiterreaktion des im rechten Kanal entstandenen Wasserstoff-Atoms über die unten angegebenen Reaktionen das Hydroxyl-Radikal gebildet. Genau wie bei allen anderen Mechanismen des VOC-Abbaus ist in diesem Reaktionssystem NO zur Rückbildung bzw. Bildung von OH und damit der Fortpflanzung der Reaktionskette erforderlich.



Es wird also auch bei der Toluolphotolyse ein OH-initiiertes Radikalkettenmechanismus durchlaufen, der sich nur aufgrund der Aromatizität des Toluols von den andere VOCs unterscheidet.

Nachfolgend werden in Tabelle 2.2 alle für die Photolyse wichtigen Parameter aufgelistet. In dieser Arbeit werden die Zahlenwerte für die Absorptionskoeffizienten grundsätzlich für die Variante des Lambert-Beerschen Gesetzes mit dem natürlichen Logarithmus angegeben.

Tabelle 2.2 Photolyserelevante Daten für die Vorläufer. a: [Sander *et al.*, 2003], b: [Keller-Rudek *et al.*, 2005]

Vorläufer	Radikal	$\sigma_{248\text{nm}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	$\Phi_{248\text{nm}}$	Fehler für Photolyse	Quelle
H ₂ O ₂	OH	~ 9.2	2	1.3	a
HNO ₃	OH und NO ₂	2.0	0.9 ± 0.1	1.3	a
Toluol	siehe Abb. 2.4	28 ± 4	-	-	b

2.5 NO₂-Nachweis

Wie bei dem in Kapitel 2.2 beschriebenen Strömungsrohrreaktor, so handelt es sich auch beim Stickstoffdioxid-Nachweis um eine Weiterentwicklung des von *Hein* [1999] benutzten Systems. Da *Hein* die Theorie dieses Nachweises bereits beschrieben hat, wird hier nur der apparative Aufbau und die Vorgehensweise zur Justage und Kalibrierung des Nachweises erläutert.

Stickstoffdioxid wird quantitativ nachgewiesen, indem es mit Laserstrahlung angeregt und die dadurch erzeugte Laser-induzierte Fluoreszenz detektiert wird. Der Nachweis setzt sich aus drei Komponenten zusammen. Normalerweise werden Substanzen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz mit gepulst arbeitenden Lasern nachgewiesen. Aber in diesem Fall wird ein kontinuierlich arbeitender Laser verwendet, um die in den Ergebnissen gezeigten Konzentrations-Zeit-Profile zu erhalten. Die erzeugte Laserstrahlung wird durch einen geeigneten optischen Aufbau dort konzentriert, wo sich das Stickstoffdioxid befindet bzw. gebildet wird. Abschließend ist ein empfindlicher Detektor erforderlich, der die erzeugte Fluoreszenz registriert.

Aufgrund der kontinuierlichen Arbeitsweise wird für die Anregung des Stickstoffdioxids ein Argon-Ionenlaser (J-400-15A, Coherent) benutzt. Es handelt sich dabei um einen Gaslaser, der als Lasermedium Argon-Ionen benutzt. Diese werden aus Argon bei vermindertem Druck durch eine Hochspannungs-Entladung erzeugt. Durch das resultierende Plasma wird ein hoher Strom geschickt, der die Wahrscheinlichkeit eines zweiten Elektronenstoßes mit den Argon-Ionen vergrößert. Die eigentliche Anregung der Argon-Ionen zum invertierten Medium, das für die Lasertätigkeit erforderlich ist, wird durch den zweiten Elektronenstoß erzeugt. Lasertätigkeit kann dabei auf allen Linien des Spektrums der Argon-Ionen erfolgen, wobei bei der benutzten Apparatur nur die Hauptlinien bei 488 und 514 nm benutzt werden. Die kleinere Wellenlänge ist für den Stickstoffdioxid-Nachweis günstiger, weil die Absorption des Stickstoffdioxids bei dieser Wellenlänge etwa zweimal größer ist als bei 514 nm. Die andere Linie wird mit einem zweiten, baugleichen Laser erzeugt und für den OH-Nachweis benötigt. Damit der Laser nur Strahlung einer Wellenlänge emittiert, befindet sich im Resonator des Lasers ein Prisma, mit dem die gewünschte Wellenlänge selektiert werden kann.

Mit dieser Konfiguration des Lasers können Leistungen von bis zu 10 W bei 488 nm erzeugt werden. Zu Anfang wurden auch solche hohen Leistungen verwendet, aber im Verlauf der Arbeit stellten sich hohe Leistungen als ungeeignet heraus. Je höher die Leistungen der verwendeten LIF-Anregung waren, desto niedriger wurde die während einer Messung erzeugte

Stickstoffdioxid-Menge, wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben. Die in den Ergebnissen gezeigten Stickstoffdioxid-Profile wurden daher bis auf die Messungen mit HNO_3 bei 1 W Anregungsleistung durchgeführt. Eine Beeinflussung der HNO_3 -Messungen durch die höhere Leistung ist nicht zu erwarten.

Schon für die benutzte Laserleistung von einem Watt muss ein großer elektrischer Strom durch den Resonator geleitet werden, damit die nötige Anzahl von Stößen zwischen Argon-Ionen und Elektronen erreicht wird. Ein genauer Wert für den Kathodenstrom kann nicht angegeben werden, da die Leistung des Lasers mit der Zeit abnahm und der Kathodenstrom entsprechend nachgeregelt werden musste. Zu Beginn der Messungen wurden etwa 28 A und gegen Ende ca. 30 A benötigt, um die erforderlichen 1 W zu erzeugen.

Bei einem Kathodenstrom von 30 A verbraucht der Laser etwa 40 kW an elektrischer Leistung. Es wird also sehr viel Energie im Laser benötigt. Durch die Laserstrahlung wird aber nur ein vernachlässigbarer Teil dieser Energie aus dem System entfernt. Die durch den Rest erzeugte Wärme muss mithilfe einer Wasserkühlung aus dem Laser transportiert werden. Die dabei benötigten Wassermengen von 30 ℓ pro Minute verdeutlichen die durch die Laser erzeugten Wärmemengen. Aufgrund deren Größe können diese nicht, wie sonst üblich, durch Luftkühlung abgegeben werden, sondern werden mithilfe eines Wärmetauschers (Laser Pure, Coherent) an einen universitätseigenen Kühlkreislauf abgeführt.

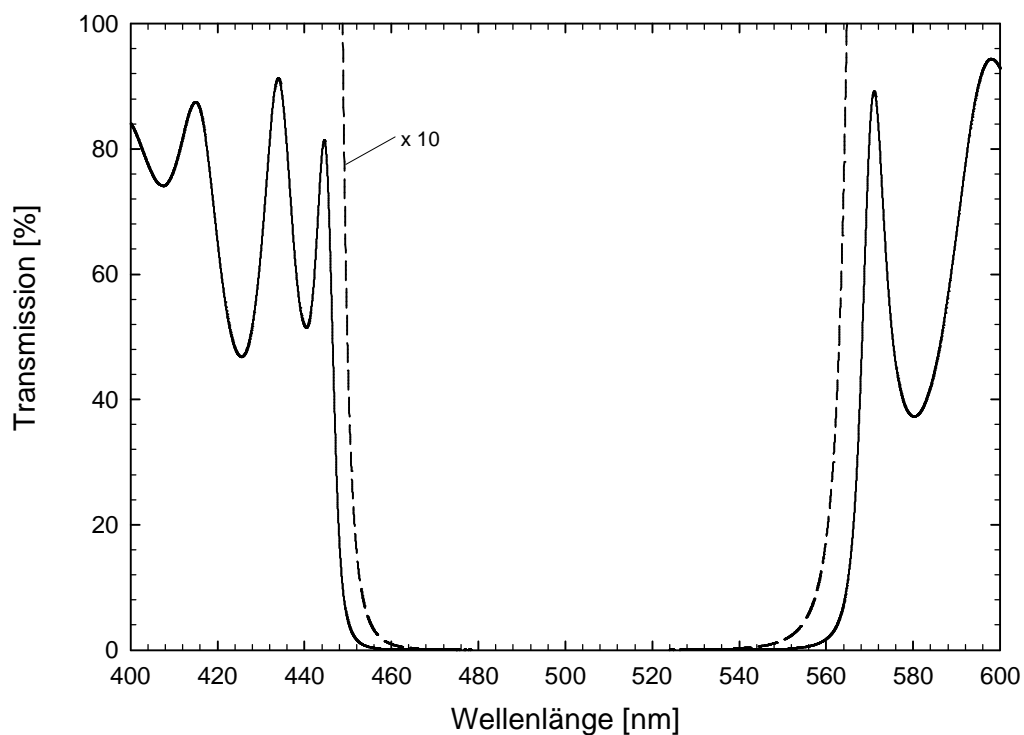
Erwähnenswert ist noch die Stromversorgung der Wärmetauscher. Diese sind so mit dem Netz verbunden, dass bei einem Ausfall der Laser die Wärmetauscher weiterarbeiten. Fallen die Laser aufgrund einer Störung aus, werden sie weiter gekühlt, und eine mögliche Beschädigung durch die nicht mehr abgeführte Restwärme wird vermieden. Weitere Leistungsmerkmale des Lasers sind in Tabelle 2.3 zu finden.

Der Laserstrahl wird mit zwei bei 488 nm hochreflektiven Spiegeln, wie in Abb. 2.1 gezeigt, in eine der kurzen Achsen des Reaktors eingekoppelt. Die Transmission der dielektrischen Schicht, mit denen die Spiegel bedampft sind, zeigt Abb. 2.5.

In den Reaktor gelangt der Anregungslaserstrahl über zwei Fenster aus BK7, die zur Erhöhung der Transmission mit einer Antireflex-Schicht bedampft sind.

Tabelle 2.3 Spezifikationen der Argon-Ionenlaser laut Hersteller [Coherent, 1991].

Laser	J-400-15A
Leistung [W]	
bei 514.5 nm	7.0
bei 488.0 nm	6.0
Strahldurchmesser [mm]	1.9
Strahldivergenz [mrad]	0.4
Polarisierung	100:1, vertikal
Langzeit-Leistungsstabilität bei Regelung des Kathodenstroms	$\pm 1.0 \%$ mit PowerTrack $\pm 3.0 \%$ ohne PowerTrack
Lagestabilität des Laserstrahls	
Winkel [$\mu\text{rad} / ^\circ\text{C}$]	< 10
Versatz beim Auskoppelspiegel [$\mu\text{m} / ^\circ\text{C}$]	< 10

**Abb. 2.5** Wellenlängenabhängige Transmission der dielektrischen Spiegelbeschichtung des NO_2 -Nachweises laut Hersteller (Laseroptik).

Im Reaktor wird der Laserstrahl in ein Spiegelsystem nach *White* [1942] eingekoppelt, das ihn mehrfach durch das Beobachtungsvolumen schickt. Durch die erhöhte Zahl der Durchgänge wird das Anregungsvolumen vergrößert. Da das Anregungsvolumen aber direkt proportional zur Fluoreszenzintensität ist, wird die Empfindlichkeit des Nachweises durch die mehrfachen Durchgänge stark gesteigert. Die White-Spiegel wurden aus BK7-Rohlingen von 50 mm Durchmesser und 5 mm Dicke gefertigt. Um daraus die Spiegel zu erhalten, wurde in die Rohlinge eine Krümmung mit einem Radius von $R = 416$ mm geschliffen und sie anschließend mit der in Abb. 2.5 beschriebenen dielektrischen Schicht bedampft. Die White-Spiegel sind symmetrisch zur Photolyseachse des Reaktors angeordnet und stehen in einem Abstand von 416 mm. Durch die Krümmung und den Abstand der Spiegel werden direkt unter dem Detektor ein Fokus bzw. bei mehreren Durchgängen Fokusse und damit eine maximal mögliche Strahlungsdichte des Laserstrahls erzeugt. Da die Laser-induzierte Fluoreszenz proportional zur Strahlungsdichte ist, wird durch diese Konfiguration des White-Spiegelsystems die Empfindlichkeit des Nachweises weiter erhöht. An die White-Spiegel werden für den Einsatz in dieser optischen Anordnung erhöhte Anforderungen gestellt. Die Qualität ihrer Oberflächen und die der Beschichtung muss sehr hoch sein, damit durch die Reflektionen des Anregungslasers nur wenig Streulicht erzeugt wird. Zur Verminderung des Streulichts sind an den Übergängen der Seitenarme in den zentralen Würfel Blenden installiert, und die White-Spiegel stehen in einem Abstand von etwa 20 cm zum Detektor. Ist das White-Spiegelsystem korrekt justiert, können im Reaktor Durchgänge als Vielfaches von 4 erhalten werden. Die Vorjustage sollte dabei mit nur leicht vermindertem Druck im Reaktor stattfinden, da sonst die Verstelleinheiten der Spiegel verkanten können. Jede Reflektion des Anregungslaserstrahls auf den Spiegeln des White-Systems lässt auch immer ein Teil des Strahls passieren. Bei einer genügend großen Zahl von Durchgängen gelangen so ganze Strahlenfächer durch ein Fenster aus dem Reaktor heraus. Damit die Fokusse des Anregungslasers in der photolysierten Zone des Reaktionsgemisches liegen, müssen die austretenden Fächer genau die Markierungen einer Justierhilfe treffen. Insbesondere darf nicht die Anordnung der Fächer vertauscht werden, weil sonst in den Konzentrations-Zeit-Profilen ein falscher Verlauf gemessen wird. Bei den hier gezeigten Messungen wurden durch eine entsprechende Justage 56 Durchgänge erzeugt und deren Fächer in die Justiermarkierungen gelegt. Abschließend wurde noch eine Feinjustage zur Minimierung des Streulichts durchgeführt. Diese umfasste auch die Auskopplung des Anregungslasers aus dem Reaktor, da eine Absorption innerhalb des Reaktors zu einer Erhöhung des Streulichts beigetragen hätte.

Zur Detektion der Laser-induzierten Fluoreszenz wird ein Photomultiplier (R-1333, Hamamatsu) benutzt, der oberhalb des Achsenkreuzes des Reaktors angeordnet ist. Er befindet sich damit direkt über den Fokussen des Anregungslasers, also der Zone der höchsten Laser-induzierten Fluoreszenz. Das erzeugte Fluoreszenzlicht wird aber isotrop in alle Raumrichtungen abgestrahlt. Um möglichst viel Licht auf den Photomultiplier zu leiten, ist unter diesem ein Linsensystem installiert. Zusätzlich befindet sich unter der Anregungsebene ein Spiegel mit der Brennweite $f = 100 \text{ mm}$, der so positioniert ist, dass er das nach unten abgestrahlte Licht in den Photomultiplier fokussiert. Die Vorderseite des Spiegels ist dielektrisch beschichtet, um nur das Fluoreszenzlicht zu reflektieren. Dagegen ist die Rückseite anti-reflektiv, um Störstrahlung möglichst vollständig passieren zu lassen, damit sie auf dem Halter des Spiegels absorbiert wird. Außerdem werden die Störungen durch Streulicht durch ein Blendensystem mit integriertem Kantenfilter (OG-530) vor dem Photomultiplier verringert. Gegen das Streulicht des Photolyse-Lasers muss der Detektor zusätzlich geschützt werden. Er wird für die Dauer des Photolyse-Pulses unempfindlich geschaltet, so dass er nicht gesättigt wird. So vor Streulicht geschützt, konnte der Photomultiplier mit 1200 V Dynoden- und 150 V Gate-Spannung betrieben werden.

Der gesamte Nachweis konnte mit dem beschriebenen Aufbau eine Empfindlichkeit von 10^{10} Teilchen pro Kubikzentimeter erreichen. Die Laser-induzierte Fluoreszenz ist somit ein sehr empfindliches Nachweisverfahren.

Nachteilig ist jedoch die Notwendigkeit der Kalibrierung dieses Verfahrens. Die Proportionalität zwischen Konzentration und gemessener Fluoreszenz ist bekannt, aber der Wert des Proportionalitätsfaktors muss für jede Apparatur und die vorhandenen äußeren Bedingungen neu bestimmt werden. Dazu werden vor der eigentlichen Messung definierte Konzentrationen vermessen und daraus die Proportionalitätskonstante zwischen Konzentration und Fluoreszenz bestimmt. Die Kalibrierung konnte für den NO_2 -Nachweis mithilfe des Steuerprogramms [Hoffmann, 2005] durchgeführt werden. Vom Benutzer mussten nur der Startwert, der Konzentrationsbereich und die Anzahl der Messpunkte eingestellt werden. Das Programm erzeugte durch Steuerung eines Massendurchflussreglers automatisch die Konzentrationsrampe und speicherte die Konzentrationswerte zusammen mit den zugehörigen Spannungswerten des Photomultipliers. Daraus berechnete das Steuerprogramm durch eine lineare Regression die Steigung sowie den Achsenabschnitt und erzeugte aus allen erhaltenen Daten eine grafische Auftragung. Die erhaltene Steigung ist dabei ein Maß für die Empfindlichkeit des Nachweises, und der Achsenabschnitt ist proportional zum Streulicht.

Experimentell mussten Vorarbeiten durchgeführt werden, damit bei der beschriebenen Kalibrierung die mit dem Regler eingestellten Konzentrationen im Reaktor vorlagen. Wird Stickstoffdioxid durch den beschriebenen Reaktor geleitet, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Wand sowie den anderen Einbauten im Reaktor und der Gasphase her. Die Oberflächen im Reaktor mussten also vor der eigentlichen Messung mit Stickstoffdioxid belegt werden, damit die Gasphasenkonzentration konstant blieb. Der Reaktor wurde vor den Messungen mit der höchsten Konzentration der Kalibration gespült, um die Oberflächen mit Stickstoffdioxid zu belegen. Die Zeit, die zu einer ausreichenden Absättigung der Oberflächen erforderlich war, hing dabei stark von dem Zustand des Reaktors ab. Während des normalen Messbetriebs, bei dem pro Woche mindestens einmal gemessen wurde, reichten 10 Minuten aus. Nach dem Einbau von neu eloxierten Spiegelhaltern musste Stickstoffdioxid zwei Stunden lang durch den Reaktor strömen, bis die Kalibrierung wieder die Empfindlichkeit vor dem Einsetzen erreichte.

Neben der Adsorption auf Oberflächen kann Stickstoffdioxid aufgrund seiner hohen Reaktivität durch Abreaktionen aus der Gasphase entfernt werden. Wie in Kapitel 2.3 erläutert, ist die Zuleitung aus der Druckgasflasche zum Gasdosiersystem besonders dicht ausgeführt worden. Trotzdem konnte Luftfeuchtigkeit während der Standzeiten eindringen und mit Stickstoffdioxid wahrscheinlich in einem heterogenen Prozess reagieren [Rohrer *et al.*, 2005]. Das Entfernen des eingedrungenen Wassers durch Evakuieren der Zuleitung verringerte den Abbau des Stickstoffdioxids nur teilweise. Die nötige Stabilität des Stickstoffdioxids wurde schließlich durch Spülen der Zuleitung mit einem hohen Volumenstrom der Stickstoffdioxidmischung selbst erreicht. Vor einer Kalibrierung des Nachweises sollte sich das Stickstoffdioxid nicht länger als 20 Minuten in der Zuleitung befunden haben, da während dieses Zeitraums schon ein merklicher Abbau auftritt.

Erschwerend kommt hinzu, dass sich die Kalibrierung während der Messungen selbst ändern kann. Ströme NO und Wasserstoffperoxid mit Sauerstoff als Badgas längere Zeit durch den Reaktor, dann wurde die Steigung der Kalibrierung flacher und der Achsenabschnitt größer. Vermutlich sind die White-Spiegel des Stickstoffdioxid-Nachweises beschlagen, weil dadurch Steigung und Achsenabschnitt wie beschrieben verändert werden. Damit steht auch in Einklang, dass sich die Kalibrierung erst nach mehrminütigem Evakuieren wieder verbesserte. Die Kalibrierung wurde immer vor und nach den Messungen durchgeführt um eine mögliche Veränderung auszuschließen.

Es wurden noch ein störender „Buckel“ und ein kompletter Versatz in den NO₂-Konzentrations-Zeit-Profilen festgestellt. Da für die Identifizierung dieser Störungen spezielle

Messungen nötig waren, werden die Störungen zusammen mit den Messungen in den Kapiteln 5.1.1 und 5.2.3 beschrieben.

2.6 OH-Nachweis

Im Gegensatz zum Stickstoffdioxid wird das Hydroxyl-Radikal über Absorption nachgewiesen. Prinzipiell kann das Hydroxyl-Radikal auch mittels Laser-induzierter Fluoreszenz detektiert werden, wie zahlreiche atmosphärische Messungen zeigen [Creasey *et al.*, 2002; Holland *et al.*, 1998]. Diese Messverfahren haben eine deutlich geringere Nachweisgrenze, aber ihre Zeitauflösung ist für die hier benötigten Konzentrations-Zeit-Profile zu gering.

Bei den hier erzeugten Radikal-Konzentrationen ist aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften des Hydroxyl-Radikals ein Nachweis über seine Absorption möglich. Das Hydroxyl-Radikal zeigt um 308 nm Rotationsbanden, die dem $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ -Übergang zugeordnet werden können [Dieke *et al.*, 1962]. Diese zeichnen sich durch sehr hohe Absorptionsquerschnitte ($\sigma \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$) und geringe Linienbreiten ($\Delta\lambda \approx 1/1000 \text{ nm}$) aus. Während die hohen Absorptionsquerschnitte die Detektion erleichtern bzw. erst ermöglichen, stellt die extreme Schmalbandigkeit hohe Anforderungen an das verwendete Lasersystem. Es muss ein Laser verwendet werden, der schmalbandiger als die OH-Bande ist. Zusätzlich muss es sich um einen durchstimmbaren Laser handeln, dessen Wellenlänge exakt auf die Bande des Hydroxyl-Radikals justiert werden kann. Sollen wie in diesem Fall Konzentrations-Zeit-Profile aufgenommen werden, ist ein kontinuierlich arbeitender Laser von Vorteil, da er die Messungen erheblich beschleunigt.

Die geforderten Eigenschaften werden insbesondere von einem Argon-Ionenlaser (J-400-15-A, Coherent) gepumpten Ring-Farbstofflaser (CR-699-21, Coherent) erfüllt. Zur Erzeugung der Wellenlängen um 308 nm wird noch eine interne SHG-Einheit (Second Harmonic Generation, Modell 7500, Coherent) benötigt, da die direkte Erzeugung mit einem Farbstoff nicht möglich ist. Durch den Fortschritt auf dem Gebiet der Halbleitertechnik stehen heute Diodenlaser zur Erzeugung kontinuierlicher Laserstrahlung zur Verfügung. Die Schmalbandigkeit dieser Systeme ist aber für den OH-Nachweis nicht ausreichend. Abschließend bleibt noch zu erwähnen, dass zur Reduzierung der Nachweisgrenze die Absorptionsweglänge durch ein White-Spiegelsystem vergrößert wird.

Ring-Farbstofflaser

Der Aufbau des hier benutzten kontinuierlich arbeitenden Farbstofflasers unterscheidet sich von den gepulsten Varianten, die zum Beispiel zur Detektion von Intermediaten mittels Laser-induzierter Fluoreszenz benutzt werden [Lotz *et al.*, 2000; Lotz *et al.*, 2001]. Der Resonator des hier benutzten Farbstofflasers ist nicht linear, sondern ringförmig. Aufgrund der notwendigen Umleitung des Laserstrahls kann der Resonator nicht kreisrund gebaut werden, sondern ist zweifach gefaltet, wie in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

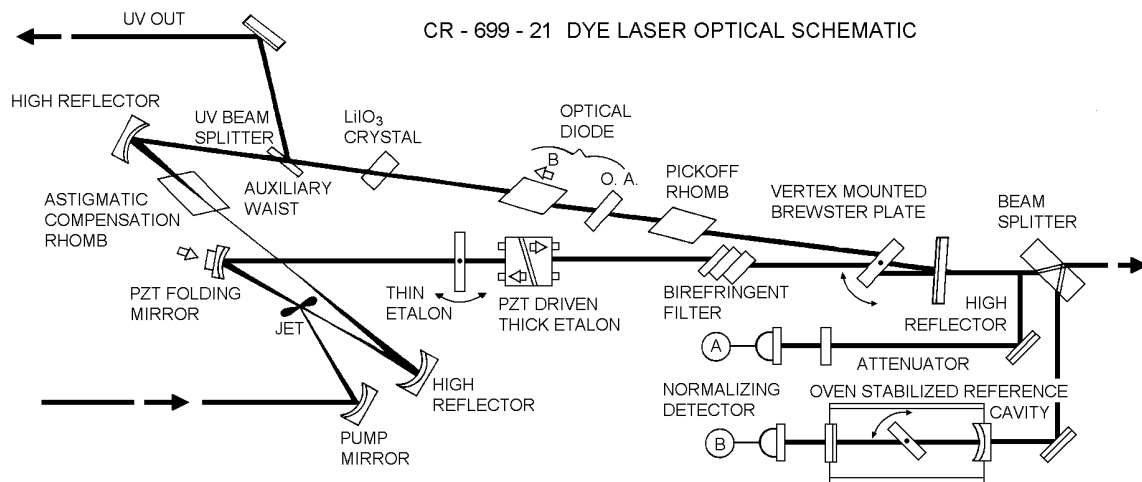


Abb. 2.6 Schematischer Aufbau des Ring-Farbstofflasers. Aus [Coherent, 1989].

Wie in der Abbildung zu erkennen, wird der Resonator aus vier hochreflektierenden Spiegeln aufgebaut. Ein Spiegel ist planparallel und drei sind plankonvex, was die Justage des Lasers etwas erleichtert. Durch die zwei zusätzlichen Spiegel im Vergleich zu einem linearen Resonator gibt es zwei zusätzliche Flächen, die verschmutzen können. Darüber hinaus sind im Resonator weitere Bauteile zu erkennen, deren optische Flächen nicht senkrecht stehen und somit anfällig für Verschmutzung durch Staub sind. Der Ring-Farbstofflaser ist also im hohen Maße anfällig für Verschmutzungen und befindet sich für einen störungsfreien Betrieb in einer Laminar-Flow-Box (Fell 2002, Fröbel).

Dieser und weitere andere Nachteile gegenüber den linearen Resonatoren wird jedoch durch einen entscheidenden Vorteil aufgewogen [Eaglesfield, 1967]. Laser erzeugen in ihren Resonatoren in allen drei Dimensionen Moden. Parallel zum Laserstrahl liegende Moden werden longitudinal bezeichnet. Bei den senkrecht zum Strahl liegenden handelt es sich um die transversalen Moden. Transversal kann der Laser leicht durch eine Modenblende in die

Grundmode TEM_{00} gebracht werden. Die longitudinalen Moden sind dagegen schwieriger zu erzeugen oder zu beeinflussen. Die anschwingende Mode kann als eine stehende Welle angesehen werden, die in linearen Resonatoren Knoten und Wellenbäuche erzeugt. Fällt ein Wellenbauch in das Lasermedium, kann dadurch die Besetzungsinversion und damit die Verstärkung des Laserstrahl an dieser Stelle stark vermindert werden, was als „räumliches Lochbrennen“ bezeichnet wird. Bei gepulsten Systemen kann die Besetzungsinversion zwischen den einzelnen Pulsen in der Regel wiederhergestellt werden. Wird die Repetitionsrate höher oder wird – wie in diesem Fall – ein kontinuierlicher Laser verwendet, bleibt neben den Zonen der verminderten Besetzungsinversion in den Bereichen der Knoten die Besetzungsinversion erhalten. Das kann zu einem Modensprung führen, also zu einem Wechsel der anschwingenden Mode. Die Wellenbäuche der neuen Mode liegen dann in den Knoten der alten, weil hier die Besetzungsinversion im Vergleich zu den Bereichen der ehemaligen Wellenbäuchen höher ist.

Der Ring-Laser ist von diesem Problem nicht betroffen, weil sich in seinem Resonator keine stehende sondern eine umlaufende Welle aufbaut, die die Position der Wellenbäuche und Knoten ständig verändert [Eichler *et al.*, 1998].

Für den Ring-Farbstofflaser wird als Lasermedium eine Lösung des Farbstoffes Sulforhodamin B, auch als Kiton Red bekannt, in Ethylenglykol benutzt. Mit diesem Lasermedium können Wellenlängen im Bereich von 600 - 650 nm erzeugt werden. Die Anregung des Lasermediums erfolgt dabei nicht wie sonst üblich in einer Küvette sondern in einem Farbstoffstrahl, der frei durch die Luft läuft. Dieser Jet wird erzeugt, indem die Farbstofflösung von einer Pumpe (5920 Dye Circulator, Coherent) mit hohem Druck durch eine Düse gepresst wird. Der von der Düse erzeugte Strahl ähnelt vom Aussehen her einem flachen Glasplättchen. Nach einer kurzen Wegstrecke wird der Jet wieder aufgefangen und zur Farbstoffpumpe zurückgeführt. Da der Farbstoff einige Zeit benötigt, um nach der Anregung wieder in den Grundzustand zurückzugelangen, befindet sich in der Pumpe ein Reservoir, in dem der Farbstoff relaxieren kann. Darüber hinaus wird die Farbstofflösung in der Pumpe mit einem Kryostaten (C75, Haake) gekühlt, sodass sich ihre Temperatur konstant bei 10 °C befindet. Die niedrige Temperatur sorgt für eine erhöhte Viskosität der Flüssigkeit und damit für einen blasenfreien Jet. Die Kühlung wird aber auch benötigt, um die durch den Anregungslaser eingestrahlte Energie abzuführen.

Als Anregungslaser dient ein Argon-Ionenlaser, wie schon beim Stickstoffdioxid-Nachweis beschrieben. Der Laser emittiert aber abweichend zum Stickstoffdioxid-Nachweis bei 514 nm

mit einer Leistung von 6 W. Dafür war ein Kathodenstrom von etwa 36 A erforderlich. Durch einen hochreflektierenden Konkav-Spiegel wird der Anregungslaserstrahl in den Farbstoffjet fokussiert. Laser und Jet sind so aufeinander ausgerichtet, dass der Laser den Jet im Brewster-Winkel trifft.

Mit den bisher beschriebenen Elementen erzeugt der Ring-Laser auf der fundamentalen Wellenlänge von 616 nm eine Leistung über 1 W.

Die für den OH-Nachweis notwendigen Strahleigenschaften werden über weitere optische Bauteile erreicht. Die Breite der OH-Linie beträgt bei Zimmertemperatur und 1000 mbar 8 GHz, entsprechend $2.5 \cdot 10^{-3}$ nm [Hoffmann, 1991]. Damit der Laser diese Linie auflösen kann, wird seine spektrale Breite durch vier frequenzselektive Elemente verkleinert. Durch ein dünnes und ein dickes Etalon in Verbindung mit einem doppelbrechenden Filter kann in dem Resonator nur ein Mode anschwingen. Laut Herstellerangaben [Coherent, 1989] hat dieser eine spektrale Breite kleiner als 500 kHz und ist damit zum Nachweis des Hydroxyl-Radikals geeignet. Mit dem verbleibenden vierten Element wird der Laser auf die Wellenlänge des Hydroxyl-Radikals justiert. Durch eine im Resonator befindliche Quarzplatte, in Abb. 2.6 mit Brewster-Platte bezeichnet, kann die Wellenlänge im Bereich von ± 15 GHz variiert werden. Für 308 nm, deren Erzeugung später genauer beschrieben wird, bedeutet dies aufgrund der verdoppelten Frequenz einen durchstimbaren Bereich von ± 30 GHz. Die Justage des Ring-Farbstofflaser über die Brewster-Platte kann inzwischen durch das Steuerprogramm [Hoffmann, 2005] der Mess-Software erfolgen. Wird die Wellenlänge des Lasers bei einer eingestellten Scanweite von 20 GHz mit der Steuersoftware 1.5 V neben die OH-Linie gefahren, absorbiert das Hydroxyl-Radikal nicht mehr. Auf diese Weise können breitbandige Absorptionen, die unter der OH-Linie liegen, detektiert werden. Mit der so veränderten Wellenlänge konnte das OH-Toluol-Addukt nachgewiesen werden, was in Kapitel 5.6 eingehend beschrieben wird.

Während der Justage auf die Wellenlänge wird durch alle frequenzselektiven Elemente die Resonatorlänge verändert. Damit die Resonatorlänge der Resonanzbedingung der anschwingenden Mode entspricht, ist ein Resonator-Spiegel auf einem Piezo-Kristall montiert. Durch eine an den Kristall angelegte Spannung kann sich dieser ausdehnen oder zusammenziehen. Die Spannung wird durch eine Elektronik so geregelt, dass die Wellen der anschwingenden Mode genau in den Resonator passen.

Neben der Frequenz oder der Wellenlänge muss auch die Umlaufrichtung des Lichts im Resonator festgelegt werden. Wie bereits beschrieben, verfügen Ring-Resonatoren nicht über eine stehende Welle, sondern über umlaufende Wellenpakete. Prinzipiell können sich diese im

Resonator in beide Richtungen bewegen. Die Wellenpakete sollen im Resonator aber nur in einer Richtung laufen, was mithilfe einer optischen Diode erreicht wird. Die Diode besteht aus einem $\lambda/2$ -Plättchen und einem Quarzkristall in einem starken Magnetfeld. In dem Quarzkristall wird durch den Faraday-Effekt die Polarisierung des Laserlichts unabhängig von der Einstrahlungsrichtung gedreht. Das $\lambda/2$ -Plättchen dreht die Polarisierung aber in Abhängigkeit der Einstrahlung. Für eine Umlaufrichtung heben sich die Drehungen der Polarisierung auf. Für die andere Richtung addieren sich die Drehungen, und es ergibt sich eine Änderung der Polarisierung. Nach Fresnel ändert sich das Verhältnis von Reflektion und Transmission beim Übergang von Glas in Luft und umgekehrt mit unterschiedlicher Polarisierung. Die optische Anordnung des Ring-Lasers ist so ausgelegt, dass die Transmission der gewünschten und die Reflektion der nicht-erwünschten Umlaufrichtung maximiert werden. Mit dieser Anordnung wird eine Richtung bei jedem Umlauf durch den Resonator um etwa ein Prozent abgeschwächt. Das reicht aus, um die unerwünschte Umlaufrichtung vollständig zu unterdrücken.

Die Umwandlung der fundamentalen Wellenlänge des Lasers von 616 nm in 308 nm wird durch eine SHG-Einheit (7500-01 Doubler, Coherent) geleistet. In dieser sitzt ein Einkristall aus Lithiumjodat (LiIO_3), dessen Flächen in einer bestimmten Anordnung zu den Kristallachsen stehen. Mit diesem Kristall kann über einen nichtlinearen optischen Prozess die Frequenz des eingestrahnten Lichts verdoppelt werden [Coherent, 1987; Eichler et al., 1998]. Um diesen Prozess zu ermöglichen, muss der einfallende Laserstrahl in einem bestimmten Winkel auf die Flächen des Kristalls treffen. Dabei muss zum Beispiel der Kristall zum Laserstrahl im Brewster-Winkel stehen, damit der zu verdoppelnde Laserstrahl möglichst verlustfrei in den Kristall gelangt. Zusätzlich muss der Kristall so gedreht werden, dass eingestrahlte und erzeugte Lichtwelle phasengleich durch den Kristall laufen.

Da es sich bei dem Kristall um ein hygroskopisches Material handelt, wird dieser während der Messungen mit Stickstoff umspült und so vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Auch durch den Laserstrahl, dessen Frequenz verdoppelt werden soll, kann der Kristall beschädigt werden. Wenn die eingestrahlte Leistung erhöht wird und sich die Leistung des frequenzverdoppelten Strahls nicht erhöht, ist das ein Zeichen dafür, dass Licht im Kristall absorbiert wird. Dieser Vorgang wird als Sättigung bezeichnet und kann aufgrund der Akkumulation der Energie im Kristall zu seiner Zerstörung führen.

Der frequenzverdoppelte Strahl tritt im gleichen Winkel wie der Strahl der fundamentalen Wellenlänge aus dem Kristall aus. Um den UV-Strahl von dem des roten Lichts zu trennen

und aus dem Resonator auszukoppeln, befindet sich ein für 308 nm beschichteter dielektrischer Spiegel im Resonator. Restbestandteile des roten Lichts werden durch ein Prismensystem vom UV-Strahl entfernt.

Trotz der Montage des gesamten Aufbaus auf einem zwei Zoll Invar-Stahl-Zylinder ist die Justage des Ring-Lasers stark von der umgebenden Temperatur abhängig. In dem Laborraum ist zwar eine Klimaanlage installiert, diese kann aber nur die Erhöhung der Zimmertemperatur verlangsamen. Damit der Ring-Laser weiter die Wellenlänge der OH-Linie emittiert, wird er aktiv stabilisiert. Dazu wird die fundamentale Wellenlänge mit einem Fabry-Perot-Interferometer spektroskopisch analysiert. Bei Abweichungen wird durch eine elektronische Regelung die alte Wellenlänge mit den beiden Etalons und der Brewster-Platte wieder einjustiert.

Mit dem beschriebenen System konnten Leistungen von bis zu 20 mW im UV erreicht werden.

Justage auf die Rotationsbande des OH-Radikals

Für breitbandige Absorptionen, die typischerweise in Lösungen auftreten, muss für die Konzentrationsbestimmung über die Absorption einer Substanz nur deren Absorptionskoeffizient bei der untersuchten Wellenlänge bekannt sein. Die weiteren Größen, die zur Berechnung der Konzentration mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes erforderlich sind, sind in der Regel bekannt, wie zum Beispiel die Absorptionsweglänge, oder werden gemessen, wie das Verhältnis I/I_0 .

Beim Spektrum des Hydroxyl-Radikals handelt es sich dagegen um ein Linienspektrum mit vielen eng zusammenliegenden Linien. Hier muss zuerst die richtige Linie und dann deren Maximum gefunden werden. Die richtige Absorptionslinie wird mithilfe der Bestimmung der absoluten Wellenlänge gefunden. Diese Justage muss jedoch noch verfeinert werden. Das Verfahren zur Bestimmung der absoluten Wellenlänge ist bereits von *Hein* [1999] beschrieben worden und soll hier nur in zusammengefasster Form wiederholt werden. Apparativ wird die absolute Wellenlänge durch ein doppeltes Michelson-Interferometer bestimmt. Das diesem Aufbau zugrunde liegende Prinzip wurde von *Xia et al.* [1981] entwickelt. Dazu werden in das Interferometer, wie in Abb. 2.7 gezeigt, zwei Laserstrahlen eingekoppelt. Beide Laserstrahlen laufen im Strahlteiler S1 zusammen und bewegen sich von dort aus ineinander weiter. Die vereinigten Strahlen laufen in beide Arme des Interferometers, an dessen Ende die Tripelprismen T1 und T2 stehen. Zusammen mit den Spiegeln P3 und P4 werden die Strahlen zum Strahlteiler S1 zurückreflektiert. Damit die Wellenlänge eines

Lasers bestimmt werden kann, muss die des anderen bekannt sein. Zusätzlich müssen die Strahlen wieder voneinander separiert werden können. In diesem Aufbau wird das durch die senkrechte Polarisierung der beiden Laserstrahlen zueinander und dem Einsatz von Polarisationsfiltern ermöglicht. Auf die beiden Dioden darf, wie in Abb. 2.7 gezeigt, nur jeweils das Strahlenpaar eines Lasers fallen.

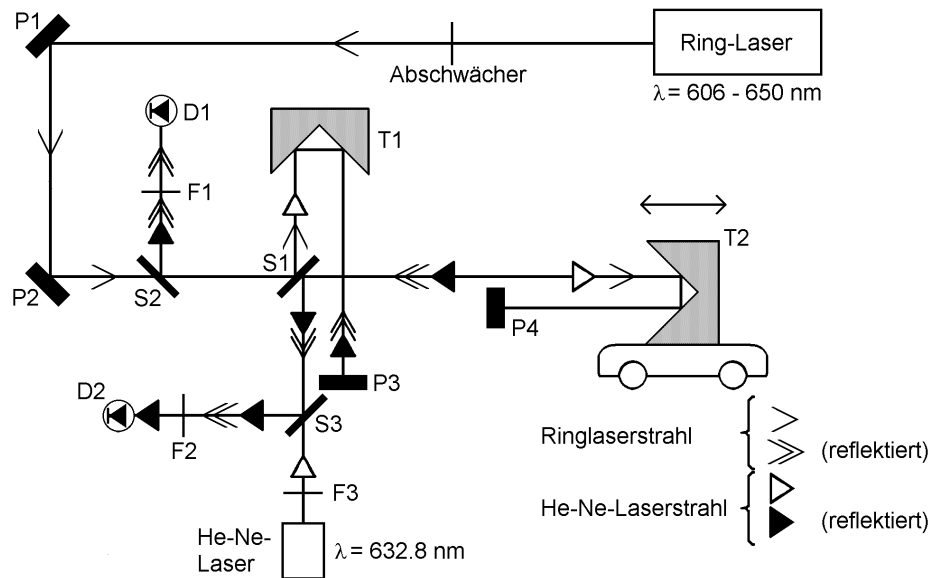


Abb. 2.7 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Bestimmung der absoluten Wellenlänge des Ring-Farbstofflasers. Aus [Hoffmann, 1991].

Ein Teilstrahl des Strahlenpaares ist durch den kurzen Arm und einer durch den langen Arm des Interferometers gelaufen. Wird der Tripelspiegel T2 bewegt, registrieren die Dioden Interferenzmaxima. Durch Vergleich der Zahl der Maxima der unbekannten Wellenlänge mit den der bekannten, in diesem Fall der eines Helium-Neon-Lasers, kann die absolute Wellenlänge berechnet werden.

Die absolute Wellenlänge kann durch das beschriebene Verfahren mit einer Genauigkeit von etwa $6 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ bestimmt werden. Die zur Absorptionsmessung benutzte Linie kann so gefunden werden.

Um den Laser auf das Maximum der Linie zu justieren, sind noch zwei weitere Schritte notwendig. Dazu wird die Flamme eines Bunsenbrenners in den UV-Strahlengang des Ring-Farbstofflasers gebracht und der hindurchgehende Strahl auf eine Photodiode geleitet. In einer Bunsenbrennerflamme liegt das Hydroxyl-Radikal in einer hohen Konzentration vor, was zu

einer deutlichen Absorption führt. Mithilfe des Signals der Photodiode und des Offsets des durchstimmbaren Bereichs des Ring-Lasers ist es möglich, den Laser auf das Maximum der Rotationsbande des Hydroxyl-Radikals zu justieren. Nach dieser Justage ist die Wellenlänge des Lasers auf etwa 10^{-3} nm genau bestimmt.

Durch die höhere Temperatur im Bunsenbrenner ist die Linie des Hydroxyl-Radikals gegenüber der des Hydroxyl-Radikals im Reaktor dopplerverbreitert, und die Justage kann nicht so genau erfolgen wie mit einer schmalbandigen. Bei den hier gezeigten Messungen wurde daher noch ein weiterer Schritt hinzugefügt. Im Reaktor wurde das Hydroxyl-Radikal durch Photolyse erzeugt und durch Variation der Wellenlänge des Ring-Lasers das detektierte Absorptionssignal maximiert. Durch den Vergleich von verschiedenen Messungen kann für die so durchgeführte Justage ein Fehler von kleiner als 5 % bezüglich des Absorptionsmaximums abgeschätzt werden. Das Durchstimmen der Wellenlänge kann mittels des Steuerprogramms [Hoffmann, 2005] erfolgen, das die Verschiebung der Wellenlänge als Spannungswert angibt. Muss während einer Messung dieser Wert verändert werden, um das OH-Absorptionsmaximum zu erreichen, ist davon auszugehen, dass ein Modensprung stattgefunden hat und die vorherigen Messungen überprüft werden müssen.

Optischer Aufbau

Die Konzentrationsbestimmung des Hydroxyl-Radikals erfolgte über die Messung der Absorption im Zentrum der $Q_1(4)$ -Linie des $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ -Übergangs bei 308.417 nm. Der Absorptionsquerschnitt ist im Vorfeld durch theoretische Berechnungen [Preidel, 1985] ermittelt worden und wurde in dieser Arbeit experimentell bestimmt. Beide Ansätze ergeben für die benutzte Linie ein Absorptionsmaximum von $2.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Bei Vergleichen mit Literaturwerten ist die extreme Schmalbandigkeit des verwendeten Ring-Farbstofflasers zu berücksichtigen, der im Gegensatz zu vielen anderen Lichtquellen in der Lage ist, die Rotationsbande spektral aufzulösen.

Der für den OH-Nachweis benutzte Aufbau ähnelt stark dem des Stickstoffdioxid-Nachweises. Es wird daher nicht auf die Einzelheiten, sondern nur auf die Unterschiede zwischen dem OH- und Stickstoffdioxid-Nachweis eingegangen.

Über zwei hochreflektierende Spiegel und ein Fenster aus Quarzglas gelangt der Laserstrahl in die lange Achse des Reaktors. Im Reaktor wird der Strahl des Ring-Lasers in ein Spiegelsystem nach White [1942] eingekoppelt, um die Absorptionsweglänge zu erhöhen und damit das Detektionslimit zu verringern. Das Spiegelsystem besteht aus Plankonkavspiegeln aus Quarz, die für 308 nm hochreflektierend beschichtet sind. Durch diese Materialwahl ist

gewährleistet, dass die Spiegel für den Photolyse-Laser transparent sind. Die Spiegel sind im Reaktor mit dem Abstand der doppelten Brennweite montiert. Bei der verwendeten Brennweite von $f = 600 \text{ mm}$ ergibt sich ein Abstand von 1200 mm . Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden zumeist 12 Durchgänge benutzt, sodass eine Absorptionsweglänge von 1440 cm erhalten wurde.

Zur Konzentrationsberechnung über das Lambert-Beersche Gesetz muss die durch die Absorption hervorgerufene Abschwächung des eintretenden Laserstrahls bekannt sein. Dazu wird die Intensität des in den Reaktor eintretenden Laserstrahls (Referenzintensität) und die Intensität nach Durchlaufen des Reaktors (Signalintensität) gemessen. Durch eine Quarzplatte wird ein Teil des Laserstrahls vor Eintritt in den Reaktor auf die in Abb. 2.1 gezeigte Referenz-Diode geleitet. Zwischen der Quarzplatte und der Diode befindet sich ein Filter, der das Licht des Photolyse-Lasers absorbiert. Die Diode selbst ist gegen Streulicht durch ein Blendensystem abgeschirmt.

Zum Schutz der photolyseempfindlichen Substanzen im Reaktor wird der Laserstrahl vor Eintritt in den Reaktor nochmals abgeschwächt. Für die Konzentrationsbestimmung wird diese Abschwächung durch die benutzte Differenzverstärkung entfernt und somit die korrekte Konzentration erhalten.

Der aus dem Reaktor austretende Strahl muss zuerst von Störungen durch das Licht des Photolyse-Lasers befreit werden. Dazu wird der Laserstrahl mit für 308 nm hochreflektierenden Spiegeln zweimal umgelenkt. Diese lassen das Licht des Photolyse-Lasers ungehindert passieren und entfernen es somit. Zusätzlich befindet sich zwischen beiden Spiegel ein Interferenzfilter, der ebenfalls dazu beiträgt, unerwünschtes Streulicht zu minimieren. Der Laserstrahl wird dann in die Signal-Photodiode gelenkt, die gegen Streulicht ebenfalls mit einem Blendensystem ausgestattet ist.

Mit dem OH-Nachweis wurden in der oben beschriebenen Konfiguration Nachweisgrenzen von bis zu 10^9 cm^{-3} erreicht.

2.7 Datenaquisition und Mess-Software

Aufbereitung der Messsignale

Die in den beiden vorherigen Kapiteln beschriebenen Nachweise sind bereits so ausgelegt, dass möglichst große Signale durch die beobachteten Substanzen erzeugt werden. Trotzdem müssen die Signale für die benötigte Qualität durch eine Verstärkung und Rauschfilterung

weiter verbessert werden.

Beim OH-Nachweis wird die Referenz- und die Signalintensität direkt in den Photodioden (Eigenbau, Platinenlayout Elektronikwerkstatt Universität Duisburg-Essen) zweistufig verstärkt. Die erste Stufe verstärkt das Signal stets um den Faktor 10. In der zweiten Stufe kann die Verstärkung variiert werden, um Signal- und Referenzintensität aufeinander abzustimmen. Die unmittelbare Nähe der Verstärker sorgt für kurze Kabelwege, die die Anfälligkeit gegen Störungen verringert. Die verstärkten Signale werden in den Operationsverstärker (OPA-620, Burr-Brown) geführt, der ein Signal invertiert und dann beide addiert. Dies entspricht der Differenzbildung zwischen den beiden Signalen. Eine mögliche Vergrößerung des Signals bei der Differenzbildung ist nicht erwünscht und wird durch die Verwendung des Verstärkungsfaktors eins vermieden.

Durch die Differenzbildung können vor der Messung alle Signaländerungen, die nicht auf die Absorption durch das Hydroxyl-Radikal zurückgehen, erfasst werden. Dazu gehört zum Beispiel der Einfluss der Reaktorfenster. Darüber hinaus werden durch die Verrechnung niederfrequente Störungen, zum Beispiel Schwankungen der Laserleistung, und zeitlich konstante Störungen entfernt. Zeitlich konstant bedeutet in diesem Zusammenhang mit festem Zeitabstand zum Laserpuls. Die erste Störung dieser Art ist das Streulicht des Laserpulses selbst.

Zur Verminderung insbesondere des hochfrequenten Rauschens wird das Signal an ein digitales Speicheroszilloskop (DSO 9414, LeCroy) weitergeleitet, das über 100 Wiederholungen mittelt. Diese Mittelung kann jedoch nur Störungen verringern, die zeitlich nicht konstant zur Messung sind. Das Oszilloskop zeigt die aktuelle Messung und das gemittelte Ergebnis an und speichert das Ergebnis. Die Anzeige beider Spannungen macht Abweichungen von dem tatsächlichen Messsignal schnell deutlich, wodurch fehlerhafte Messungen erkannt werden können.

Nach Abschluss der Messung wird der erhaltene Spannungs-Zeit-Verlauf über eine GPIB-IEEE-Schnittstelle an einen Personal Computer (Pentium MMX 233 MHz) übertragen. Zusätzlich erhält der PC die Referenzintensität über eine AD/DA-Wandlerkarte (PC 20, BMC), um die Konzentrationsberechnung über das Lambert-Beersche Gesetz zu ermöglichen.

Die Signale des Stickstoffdioxid-Nachweises werden ebenfalls mit dem Speicheroszilloskop aufgezeichnet. In diesem Fall ist eine aufwändigere Signalverarbeitung notwendig, damit das Rauschen von dem Messsignal getrennt werden kann. Das Signal des Photomultipliers wird

dazu in einen Lock-In-Verstärker (SR830 DSP, Stanford Research Systems) geleitet. Dabei handelt es sich um einen frequenzselektiven Zweikanalverstärker, der neben der Verstärkung eine Rauschunterdrückung durch eine Frequenzselektion leistet. Er ermöglicht es, Signale im Bereich von Nanovolt, die mit einem bis zu tausendfach größerem Rauschen behaftet sind, zu detektieren.

Grundlage für die angesprochene Rauschfilterung ist die phasensensitive Detektion von Wechselspannungen (AC-Signale) mit einer Referenzfrequenz. Signale aller anderen Frequenzen und damit auch das Rauschen werden durch diese Signalverarbeitung unterdrückt. Die Referenzfrequenz ω_R wird in diesem Fall durch eine Timer-Karte (ME 15, Meilhaus) erzeugt und als TTL-Signal dem Verstärker und dem Photomultiplier zur Verfügung gestellt. Da Detektoren in der Regel Gleichspannungen (DC-Signale) liefern, muss hier ein „gatebarer“ Photomultiplier verwendet werden. Diese Art von Detektoren kann mit der Referenzfrequenz eingeschaltet werden, wodurch sich das benötigte AC-Signal ergibt. Das erhaltene PMT-Signal (V_{PMT}) kann durch die Gleichung

$$V_{\text{PMT}} = V_{\text{Sig}} \sin(\omega_R t + \theta_{\text{Sig}}) \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Darin steht V_{Sig} für die Amplitude und θ_{Sig} für die Phasenverschiebung des Messsignals gegenüber der Referenzfrequenz des Timers.

Der Lock-In-Verstärker erzeugt mit der Referenzfrequenz ω_R ein eigenes internes AC-Signal mit der Frequenz ω_{Lock} , das ihm als interne Referenz dient und nicht von der externen Referenzfrequenz abweichen darf. Die interne Lock-In Referenz (V_{Ref}) kann mit

$$V_{\text{Ref}} = V_{\text{Lock}} \sin(\omega_{\text{Lock}} t + \theta_{\text{Lock}}) \quad (2.2)$$

angegeben werden.

Nach Verstärken des Messsignals wird es mit der Lock-In-Referenz durch einen phasen-selektiven Detektor (PSD) multipliziert. Das durch den PSD erhaltene Signal kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$V_{\text{PSD}} = \frac{1}{2} V_{\text{Sig}} V_{\text{Lock}} \cos([\omega_R - \omega_{\text{Lock}}] t + \theta_{\text{Sig}} - \theta_{\text{Lock}}) - \frac{1}{2} V_{\text{Sig}} V_{\text{Lock}} \cos([\omega_R + \omega_{\text{Lock}}] t + \theta_{\text{Sig}} + \theta_{\text{Lock}}) \quad (2.3)$$

Dabei handelt es sich um ein Signal mit zwei AC-Anteilen, deren Frequenzen sich unterscheiden. Die neuen Frequenzen ergeben sich aus den Kombinationen $(\omega_R - \omega_{\text{Lock}})$ und

$(\omega_R + \omega_{\text{Lock}})$ der alten Frequenzen.

Durch die beschriebene Synchronisierung des Messsignals und der Lock-In internen Referenz sind ω_R und ω_{Lock} identisch. Dadurch entfällt die Zeitabhängigkeit des Anteils, in dem die beiden Frequenzen subtrahiert werden. Ohne Zeitabhängigkeit ergibt sich aus diesem Anteil ein DC-Signal. Alle anderen Frequenzen inklusive des Rauschens und der Störungen können kein DC-Signal erzeugen, weil hier die Frequenzen nicht exakt übereinstimmen. Aufgrund dieser Eigenschaften können Störungen und das Rauschen mithilfe eines Tiefpass-Filters von dem Messsignal abgetrennt werden. Ein Tiefpass-Filter entfernt alle AC-Anteile, und das Signal vereinfacht sich zu:

$$V_{\text{PSD,Filter}} = \frac{1}{2} V_{\text{Sig}} V_{\text{Lock}} \cos(\theta_{\text{Sig}} - \theta_{\text{Lock}}) \quad (2.4)$$

oder

$$V_{\text{PSD,Filter}} \propto V_{\text{Sig}} \cos \theta \quad \text{mit } \theta = (\theta_{\text{Sig}} - \theta_{\text{Lock}}) \quad (2.5)$$

Das neue Signal $V_{\text{PSD,Filter}}$ ist aber von der Phasenlage θ des Messsignals und der Lock-In Referenz zueinander abhängig. Eine zeitliche Veränderung der Phasenlage würde die Messung von $V_{\text{PSD,Filter}}$ unmöglich machen, da sich das Signal dadurch in ein AC-Signal umwandelt und vom Tiefpassfilter blockiert wird. Daher wird die Phasenlage der internen Referenz beim SR830 phasenstabilisiert. Die Phasenlage kann dadurch mit der in Tabelle 2.4 beschriebenen Genauigkeit konstant gehalten werden.

Abhängig ist das Signal aber auch von einer konstanten Phasenlage. Diese Abhängigkeit wird durch eine zweite interne Referenz des Lock-In-Verstärkers, deren Phasenlage um 90° verschoben ist, entfernt. Die zweite Referenz wird mittels eines weiteren PSD mit dem ursprünglichen Messsignal multipliziert. Die Weiterverarbeitung des Signals erfolgt wie beim ersten mit einem Tiefpass-Filter. Nach dem Tiefpass-Filter wird folgendes Signal erhalten:

$$V_{\text{PSD2,Filter}} = \frac{1}{2} V_{\text{Sig}} V_{\text{Lock}} \sin(\theta_{\text{Sig}} - \theta_{\text{Lock}}) \quad (2.6)$$

oder

$$V_{\text{PSD2,Filter}} \propto V_{\text{Sig}} \sin \theta \quad (2.7)$$

Tabelle 2.4 Leistungsmerkmale des verwendeten Lock-In-Verstärkers laut Hersteller
[Stanford Research Systems, 1993].

Lock-In-Verstärker	SR830 DSP
Full-Scale-Sensitivität	2 nV bis 1 V
Eingangsimpedanz	Spannung: 10 M Ω + 25 pF, AC oder DC gekoppelt Strom: 1 k Ω
Verstärkergenauigkeit	$\pm 1 \%$ von 20 bis 30 °C
Eingangsrauschen	typischerweise 6 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ bei 1 kHz
Signalfilter	60 (50) Hz und 120 (100) Hz Sperrfilter (Q = 4)
Frequenzbandbreite	1 mHz bis 102 kHz
Referenz-Input	TTL (Anstieg oder Abfall) oder Sinus
Phasenauflösung	0.01°
Absoluter Phasenfehler	< 1 °
Relativer Phasenfehler	< 0.01 °
Orthogonalität	90 ° \pm 0.001 °
Phasendrift	< 0.01 ° / °C unter 10 kHz < 0.1 ° / °C bis 100 kHz

Die DC-Signale entsprechen dabei der X - und Y -Komponente eines Vektors:

$$X = V_{\text{Sig}} \cos \theta \quad Y = V_{\text{Sig}} \sin \theta \quad (2.8)$$

Dieser Vektor gibt das Signal relativ zu der internen Referenz des Lock-In-Verstärkers an.

Durch die Berechnung seines Betrages über $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ wird ein phasenunabhängiges Signal erhalten, das als Messgröße für die Stickstoffdioxid-Konzentration dient.

Bei den hier durchgeführten Messungen werden die X - und Y -Signale separat zu dem digitalen Speicheroszilloskop übermittelt. Dort werden sie angezeigt und die Mittelung über 100 Wiederholungen durchgeführt. Die Berechnung des Betrages erfolgt erst später bei der Auswertung. Vorteil dieser Vorgehensweise ist die Kontrollmöglichkeit beider Kanäle auf Störungen.

Nach Abschluss der Messung wird das Spannungsprofil des OH-Nachweises und die beiden Profile des Stickstoffdioxid-Nachweises über eine GPIB-IEEE-Schnittstelle an den Messrechner übergeben.

Steuerung der Messung

Zur Aufnahme der erforderlichen Konzentrations-Zeit-Profile ist es erforderlich, dass alle Komponenten der Apparatur aufeinander abgestimmt arbeiten. Die Synchronisierung erfolgt über eine zentrale Timer-Karte (ME 15, Meilhaus), deren Oszillator ein Signal der Frequenz 62.5 kHz erzeugt. Mithilfe dieses Referenzsignals werden die in Abb. 2.8 gezeigten Geräte gesteuert.

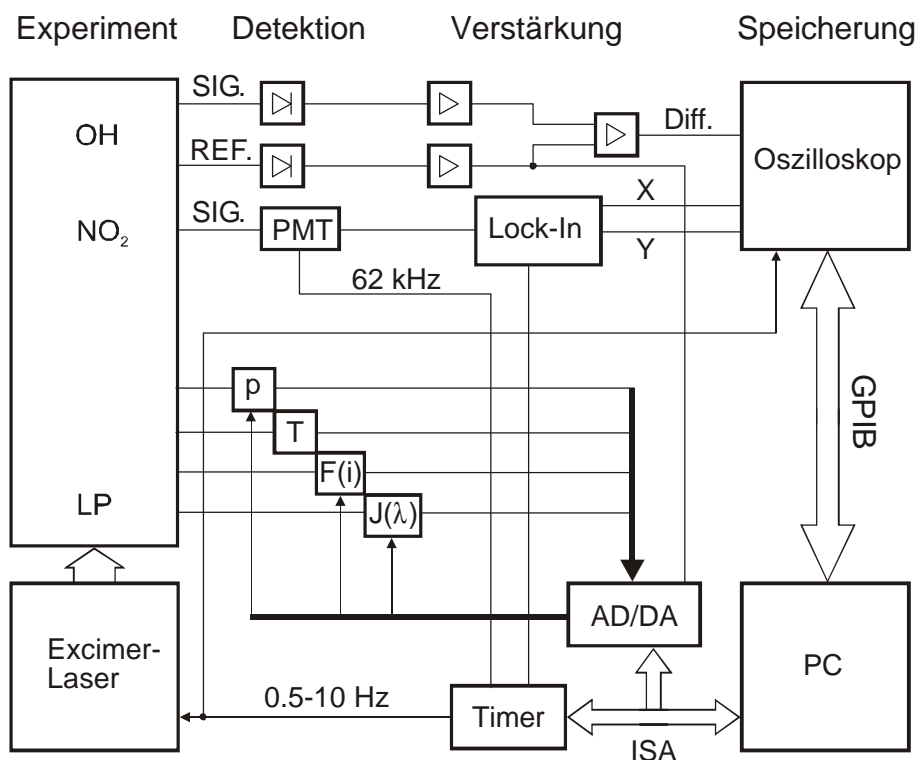


Abb. 2.8 Blockschaltbild der elektronischen Datenerfassung und Systemsteuerung. p = Druck, T = Temperatur, $F(i)$ = Gasflüsse, $J(\lambda)$ = Laserenergie. Aus [Hein, 1999].

Die Oszillatorfrequenz wird, wie in dem vorherigen Kapitel beschrieben, unverändert an den Lock-In-Verstärker und den Photomultiplier geleitet, um die frequenzselektive Datenaufnahme zu ermöglichen.

Darüber hinaus erzeugt die Timer-Karte Triggerimpulse, die den Excimerlaser auslösen und die Datenaufnahme des Oszilloskops starten. Ein weiterer Triggerimpuls wird zur Anzeige der Wiederholungen an den Messrechner gesendet.

An den Photomultiplier wird neben der Referenzfrequenz ein weiterer Impuls geschickt. Durch diesen wird der Photomultiplier während des Laserblitzes ausgeschaltet und so eine Sättigung des Messinstrumentes vermieden. Diese Totzeit des Detektors kann über die Anzahl der Impulse der Referenzfrequenz auf das Streulicht abgestimmt werden. Zum besseren Verständnis sind die einzelnen Impulse bei einem Experiment mit 1 Hz Repetitionsrate in der folgenden Abbildung grafisch dargestellt.

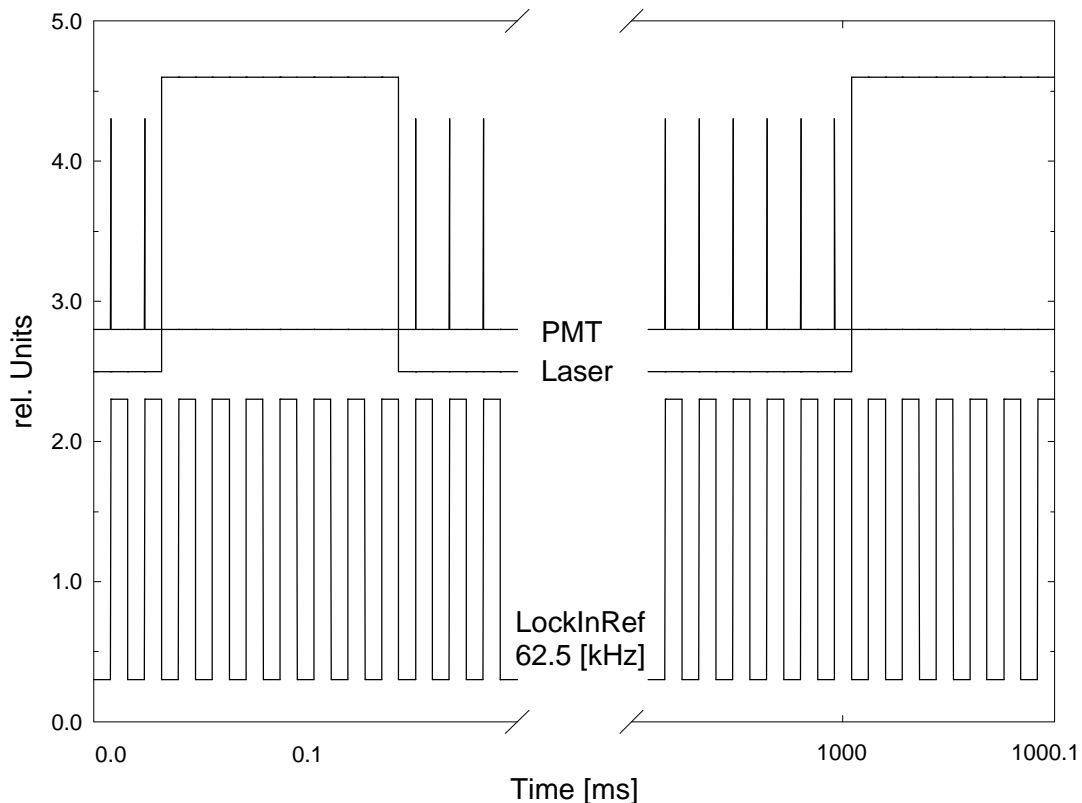


Abb. 2.9 Darstellung der Pulssequenz der Timer-Karte [Hein, 1999].

Gezeigt ist in der obigen Abbildung eine Wiederholung des Experiments, was im weiteren als Einzelexperiment bezeichnet wird. Bei den durchgeführten Messungen wurde typischerweise über 100 Einzelexperimente gemittelt. Vor der Messung wurde der Excimerlaser zusätzlich dreimal ausgelöst, was die Energie des einzelnen Pulses und die Stabilität der Pulse untereinander erhöht.

Die Steuerung der Timer-Karte erfolgt durch den Messrechner, mit dem sie über die ISA-Schnittstelle kommuniziert. Mithilfe des Messprogramms [Hoffmann, 2005] wird die gewünschte Repetitionsrate der Einzelexperimente an die Timer-Karte übermittelt. In der gleichen Weise werden die benötigten Einstellungen an das Oszilloskop übermittelt. In diesem Fall aber über eine GPIB-Schnittstelle.

Für die Reptitionsrate stehen dabei Werte zwischen $\frac{1}{2}$ Hz und 10 Hz zur Verfügung. Wegen der Akkumulation der Produkte im Reaktor konnte nur bei $\frac{1}{2}$ und einem Hz Repetitionsrate gearbeitet werden.

Nach Abschluss der Messung werden die aufgezeichneten Spannungsprofile des Oszilloskops über die GBIP-Schnittstelle an den Messrechner übertragen. Die Gasflüsse und der Druck im Reaktor werden von einem Gasfluss-Controller (647b, MKS) ebenfalls über die GPIB-Schnittstelle übertragen. Eine AD/DA-Karte (PC20, BMC) liefert während der Messung die Excimerlaser-Energie und die Signalintensität I_0 des OH-Nachweises an den Messrechner.

Aus den Spannungsprofilen wird eine Datei mit den Konzentrations-Zeit-Verläufen des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxids erzeugt. Die übrigen Daten werden in einer Textdatei gesichert. Der Inhalt beider Dateien wird zusätzlich angezeigt, um die Messung auf mögliche Störungen zu kontrollieren.

Auswertung der Messungen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, übermittelt das Oszilloskop Spannungsprofile an den Messrechner. Diese Rohdaten müssen erst in die Konzentrationen der jeweiligen Substanzen umgewandelt werden. Die OH-Konzentration wird über das Lambert-Beersche Gesetz berechnet. Der dazu erforderliche OH-Absorptionskoeffizient ist in dieser Arbeit erneut bestimmt worden, und die Weglänge ergibt sich aus dem Abstand der White-Spiegel, die für den Nachweis benutzt werden. Die Berechnung der Stickstoffdioxid-Konzentration kann nur mit der Steigung der Kalibration der Laser-induzierten Fluoreszenz erfolgen (Einzelheiten dazu finden sich in Kapitel 2.5).

Sobald NO in den Reaktor geleitet wird, ist auch immer Stickstoffdioxid im Reaktor. Die Hauptquellen für das Stickstoffdioxid sind die heterogene Reaktion von NO mit Wasser und die Produktion über den VOC-Abbau. Dieses Untergrund-Stickstoffdioxid muss von der eigentlichen Messung subtrahiert werden, weil es nicht durch die Oxidation gebildet wird bzw. aus der Akkumulation der vorhergehenden Einzelerperimente stammt.

Die beschriebenen Umrechnungen werden im Auswerteprogramm (Winspec 1.1.3, Princeton Instruments) durch ein Makro [Hoffmann, 2005] ausgeführt. Die erhaltenen Daten können in ein Grafikprogramm (SigmaPlot 8.0, SPSS Inc.) importiert und wie unten gezeigt dargestellt werden.

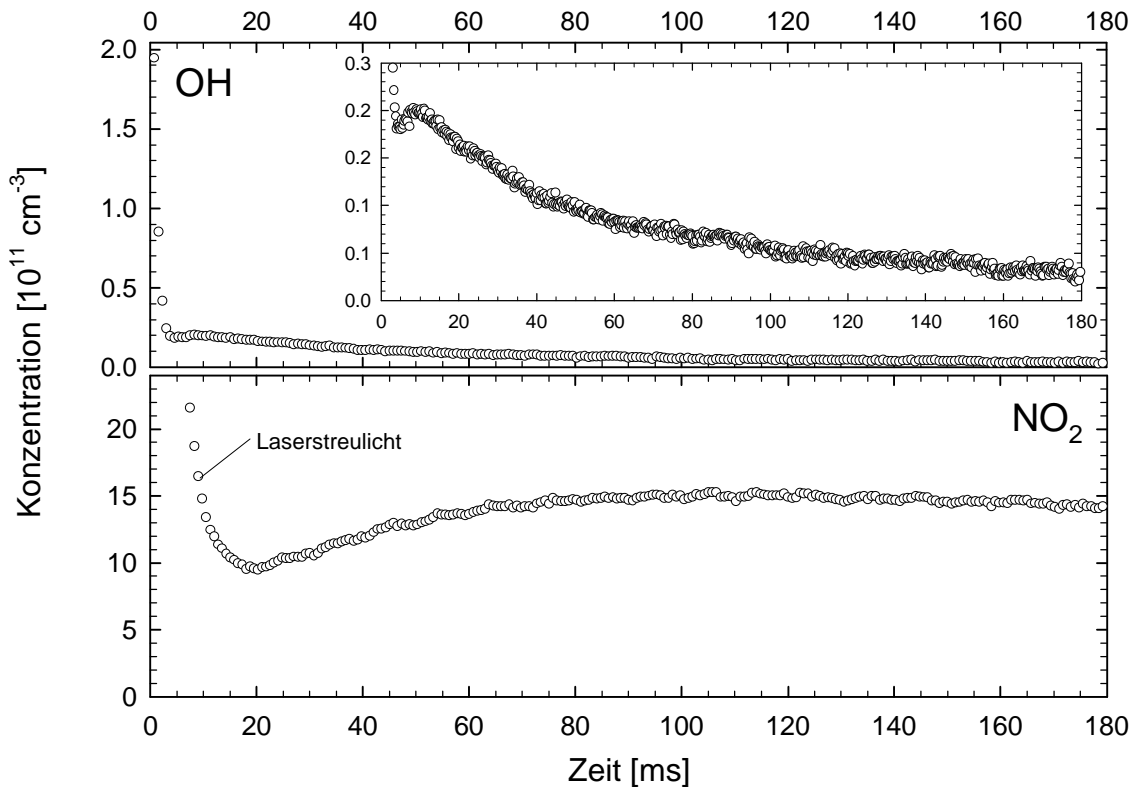


Abb. 2.10 Beispiel für eine mit der Apparatur durchgeführte Messung der Konzentrationsverläufe von OH und NO_2 des Propan-Abbaus unter NO-reichen Bedingungen. Das Insert im OH-Profil zeigt eine Vergrößerung des Konzentrationsbereichs bis $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Der Verlauf beider Profile ist sehr gleichmäßig und ruhig. Selbst in der gezeigten Vergrößerung des OH-Konzentrationsverlaufs sind nur kleinere Störungen zu erkennen. Im OH-Profil ist zu Anfang eine hohe Konzentration zu beobachten. Diese Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ wird in diesem Fall durch die Photolyse des Wasserstoffperoxids erzeugt. In den Experimenten mit Salpetersäure resultiert sie aus deren Photolyse. Im weiteren Verlauf wird diese Konzentration stets mit $[\text{OH}]_0$ bezeichnet. Die OH-Konzentration baut sich aufgrund der Abreaktion in diesem Fall mit Propan gemäß pseudo-erster Ordnung ab. Der Abbau verlangsamt sich aber bei etwa 4 ms und die Konzentration steigt wieder an, um bei 10 ms ein Maximum zu durchlaufen.

Der Anstieg der OH-Konzentration ist auf eine Rückbildung des Hydroxyl-Radikals durch den VOC-Abbau unter NO-reichen Bedingungen zurückzuführen. Rückgebildetes Hydroxyl-Radikal wird in dieser Arbeit als sekundäres bezeichnet, weil es durch das primäre aus der Photolyse gebildet werden muss. Genauer wird der Vorgang und die Stärke der Rückbildung in Kapitel 5 beschrieben.

Zu Beginn des Stickstoffdioxid-Profils fällt das Signal, wie das des Hydroxyl-Radikals,

schnell ab. Dabei handelt es sich nicht um verschwindendes Stickstoffdioxid, sondern um das abklingende Streulicht des Photolyse-Lasers. Das störende Streulicht konnte nicht durch die Subtraktion einer Nullmessung, in der kein Stickstoffdioxid gebildet wird, entfernt werden. Daher werden die durch das Streulicht überlagerten Messpunkte in den folgenden Stickstoffdioxid-Profilen nicht gezeigt. Durch die in Kapitel 5 weiter erläuterten Simulationen kann aber gezeigt werden, dass die Stickstoffdioxid-Bildung noch während der Störung durch das Streulicht einsetzt. Die Stickstoffdioxid-Konzentration steigt bis etwa 100 ms, um danach wieder abzufallen. Der Abfall des Stickstoffdioxids konnte durch Photolyseexperimente von HNO_3 der Diffusion aus dem Beobachtungsvolumen heraus zugeordnet werden. Einzelheiten der Diffusion finden sich in Kapitel 5.1.1.

Eine wichtige Kenngröße bei Experimenten dieser Art ist die Menge an Stickstoffdioxid, die nach Verstreichen einer unendlich langen Zeit erhalten wird. Diese mit $[\text{NO}_2]_\infty$ bezeichnete Menge kann wegen der Diffusion nicht direkt bestimmt werden. Es wurden daher Korrekturen eingeführt, deren Erfolg in Kapitel 5 diskutiert wird.

Störend für die Auswertung mittels Simulationen ist der schlecht abzulesende Wert von $[\text{OH}]_0$ der vorgestellten Messung. Ein bloßes Vergrößern der Anfangszeit brachte nicht das gewünschte Ergebnis. In Abb. 2.11 ist der Konzentrations-Zeit-Verlauf des Hydroxyl-Radikals zu kurzen Zeiten vergrößert dargestellt.

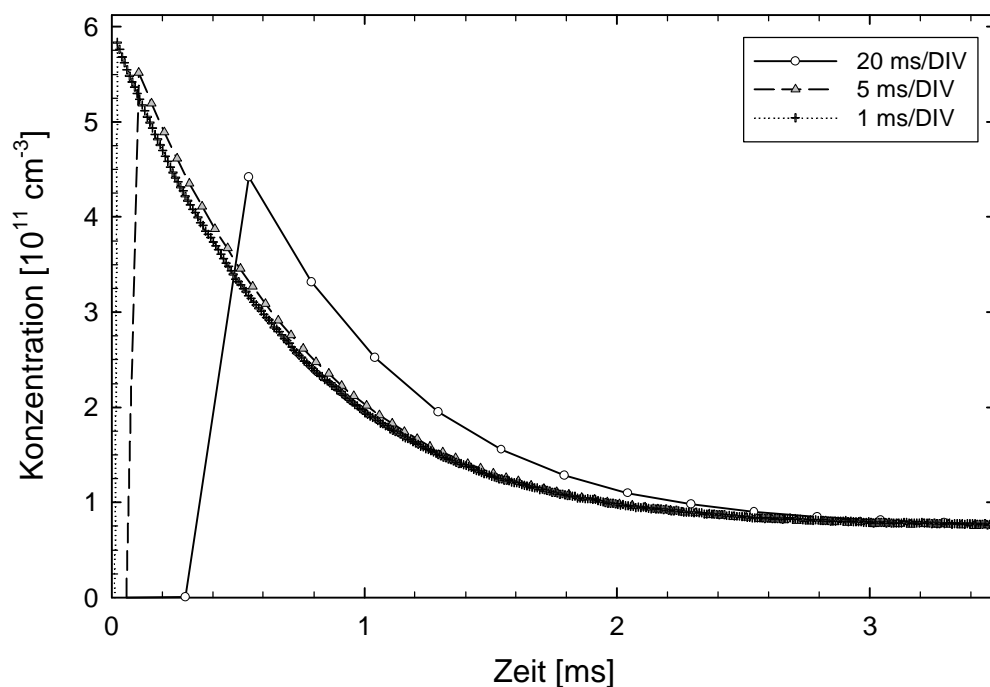


Abb. 2.11 OH-Profil des Propan-Abbaus mit verschiedenen Zeitauflösungen. Die Symbole entsprechen den Messpunkten.

Die in der Grafik angegebene Einheit „DIV“ (Division) steht für ein Kästchen des Oszilloskopbildschirms und ergibt zusammen mit der Zeit in der das Signal durch das Kästchen läuft die Zeitauflösung der Messung. Wird eine Zeitauflösung von 20 ms/DIV für die Aufnahme der Messung benutzt, ergibt sich eine Totzeit von etwa 0.3 ms, die auf die Datenaquisition des Oszilloskops zurückzuführen ist. Die Abtastrate aller drei Messungen beträgt 1000 Messpunkte, das heißt eintausendmal wird der Spannungs- mit dem zugehörigen Zeitwert für die Messung abgespeichert. Für die Messungen mit einer höheren Zeitauflösung ergibt sich eine entscheidend höhere zeitliche Abtastrate, wodurch sich die Totzeit so stark verringert, dass sie vernachlässigbar wird.

Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die aus den Messungen extrapolierte OH-Menge zu dem Zeitpunkt $t = 0$ mit höherer Zeitauflösung immer kleiner wird. Dies ist auf ein Überschwingen des Signals zurückzuführen, das mit steigender Zeitauflösung ebenfalls zu vernachlässigen ist.

Da die initiale Menge an Hydroxyl-Radikal eine entscheidende Eingangsgröße für die numerischen Simulationen ist, wurden die Messungen des VOC-Abbaus bei sonst gleichen Bedingungen immer mit zwei verschiedenen Zeitauflösungen aufgenommen. Die schnelle Zeitauflösung von 1 ms/DIV diente dabei zur Bestimmung der $[\text{OH}]_0$ -Menge. Mit der langsameren Zeitauflösung von 20 ms/DIV wurden die Konzentrationen solange erfasst, bis das Hydroxyl-Radikal auf die Nachweisgrenze abreagiert war. Wie in Kapitel 4 weiter beschrieben ist zur Ermittlung des NOCON-Faktors die vollständige Abreaktion des Hydroxyl-Radikals erforderlich. Das Zusammensetzen der Konzentrations-Zeit-Profile aus zwei Messungen führt zu keinerlei Fehlern, weil nach 3 ms die Profile beider Zeitauflösungen wieder übereinstimmen.

Die so erhaltenen Messungen werden, wie in Abb. 2.12 gezeigt, dargestellt.

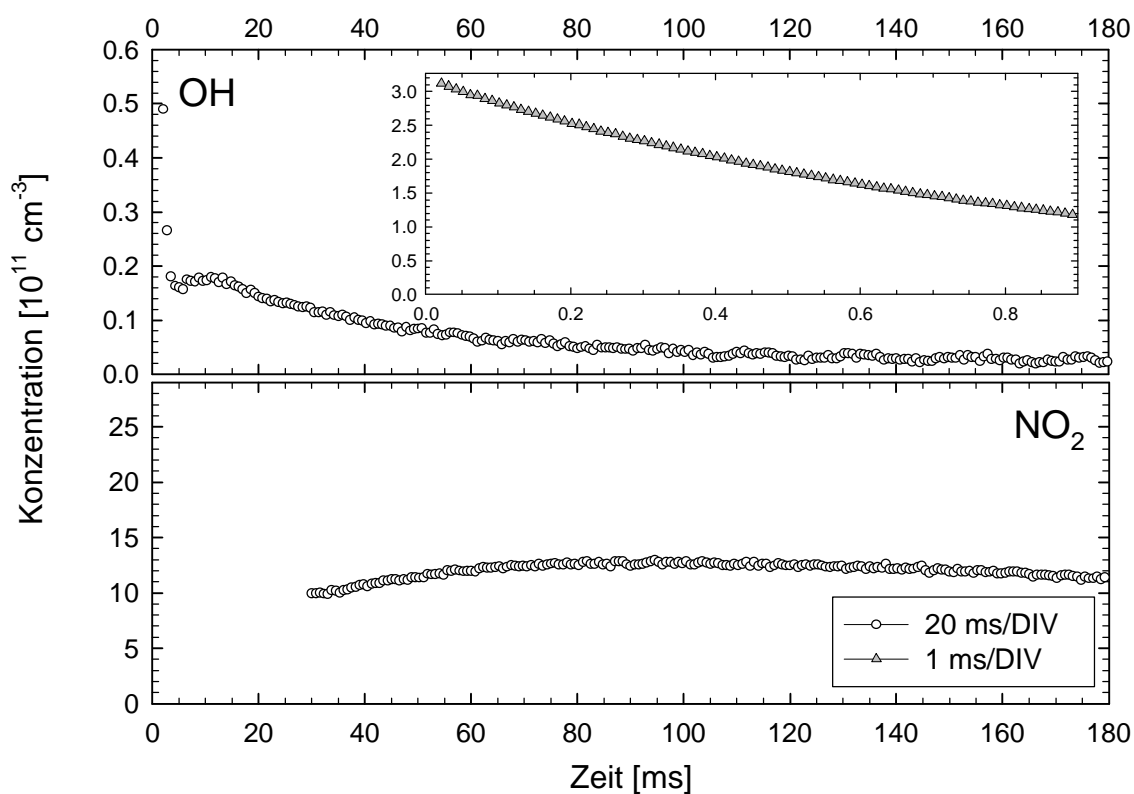


Abb. 2.12 Grafische Darstellung der Messungen von OH und NO_2 am Beispiel der Propan-Oxidation. Für das OH ist die Messung mit 20 ms Zeitauflösung und im Insert die Messung mit 1 ms Zeitauflösung aufgetragen.

2.8 Verwendete Chemikalien

Chemikalien und Gase zum Betrieb der Lasersysteme

Tabelle 2.5 Chemikalien und Gase zum Betrieb des Excimer- und des Ring-Farbstoff-Lasers.

Gas / Chemikalie	Formel	Reinheit	Lieferant
Helium	He	99.996 %	Air Liquide
Krypton	Kr	99.99 %	Air Liquide
Fluor in Helium	$\text{F}_2/\text{He} = 0.05$	- / 99.996 %	Air Liquide
Ethylenglykol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	reinst	Riedel-de Haën
Sulforhodamin B	$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{NaO}_7\text{S}_2$	Laserfarbstoff	Radiant Dyes

Die Lasermischungen für den Excimerlaser konnten etwa einen Tag lang benutzt werden. Nach Gebrauch wurden die Gasmischungen über eine Gasfilterpatrone (Aktivkohle Typ B, Bartels und Rieger) abgesaugt. Durch die in der Patrone enthaltene Aktivkohle wird Fluor absorbiert und dadurch die benutzte Pumpe vor Korrosion geschützt.

Chemikalien für die durchgeführten Experimente

Die in Tabelle 2.6 aufgeführten Gase wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Bei den aggressiven Gemischen, NO bzw. Stickstoffdioxid in Stickstoff, wurde die Zuleitung zum Reaktor mit der jeweiligen Mischung gespült, um Abbauprodukte zu entfernen.

Tabelle 2.6 Für die Durchführung der Experimente benötigte Chemikalien.

Gas / Chemikalie	Formel	Reinheit	Lieferant
Propan	C_3H_8	99.95 %	Air Liquide
Ethan	C_2H_6	99.95 %	Air Liquide
Sauerstoff	O_2	99.995 %	Air Liquide
Stickstoff	N_2	99.999 %	Air Liquide
Stickstoffmonoxid in Stickstoff	$NO / N_2 = 0.005$	99.5 / 99.999 %	Air Liquide
Stickstoffdioxid in Stickstoff	$NO_2 / N_2 = 0.001$	98 % / 99.999 %	Air Liquide
Wasserstoffperoxid in Wasser	H_2O_2 / H_2O	60 %	Solvay
Methanol	CH_3OH	spektroskopisch	Riedel-de Haën
Toluol	$C_6H_5CH_3$	spektroskopisch	Merck
Salpetersäure, rauchend	HNO_3	100 %	Fluka

Die beiden flüssigen VOCs wurden vor Ansetzen der Mischungen mehrfach entgast, um gelöste Gase zu entfernen.

Wasserstoffperoxid wurde ohne weitere Aufreinigung in den Sättiger gefüllt. Vor den eigentlichen Messungen war der Sättiger mindestens einen Tag in Betrieb, wodurch die Konzentration des Wasserstoffperoxids aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks gegenüber Wasser erhöht wurde.

Allein die zu Photolyseexperimenten eingesetzte Salpetersäure musste aufgereinigt werden. Durch die Verunreinigung mit Stickstoffdioxid ist die rauchende Salpetersäure gelblich gefärbt. Wird Ozon hindurchgeleitet oxidiert dies das Stickstoffdioxid zu Stickstofftrioxid,

das sich unter diesen Bedingungen zu Salpetersäure umsetzt. Dabei zeigt das Verschwinden der Gelbfärbung die vollständige Aufoxidierung des Stickstoffdioxids und somit die reine Salpetersäure an.

Die so erhaltene Salpetersäure kann bei -20 °C unter Luftabschluss und in der Dunkelheit über Jahre gelagert werden. Vor Herstellung der benötigten Gasmischung wurde die Salpetersäure sorgfältig entgast, um letzte Reste des Stickstoffdioxids zu entfernen.

Auch in diesem Fall wurde die Substanz zuerst in das Gasdosiersystem geleitet und dort einige Zeit belassen. Die Salpetersäure entfernte so die letzten Verunreinigungen und passivierte die Oberflächen, wodurch erheblich größere Konzentrationen im Reaktor erreicht wurden.

3 Simulationen komplexer Oxidationsmechanismen von Kohlenwasserstoffen

Die Bedeutung numerischer Verfahren für die Forschung im Bereich der atmosphärisch-chemischen Reaktionen hat in den letzten Jahren stetig zugenommen. Zu unterscheiden sind dabei Verfahren, die sich quantenmechanischer Methoden bedienen [Somnitz *et al.*, 2000a; Somnitz *et al.*, 2000b; Somnitz *et al.*, 2000c] und den hier benutzten Berechnungen auf Grundlage der Kinetik der Reaktionen. Während durch die quantenmechanischen Verfahren meist die Eigenschaft eines einzelnen Moleküls und seiner Dynamik untersucht wird, dienen die kinetischen Simulationen der Untersuchung ganzer Reaktionsmechanismen.

Die Aufklärung und Simulation ganzer Reaktionsmechanismen ist durch die gestiegene Leistungsfähigkeit der Computer möglich geworden. Im Verlauf dieser Arbeit konnte ein Reaktionssystem mit etwa 460 Reaktionen mit einem handelsüblichen Computer simuliert werden.

Um die Chemie der Atmosphäre quantitativ erklären zu können, reicht die Kenntnis einzelner Reaktionen nicht mehr aus. Es müssen vielmehr die erwähnten Reaktionsmechanismen bekannt sein, weil sich die entscheidenden Reaktionen je nach äußeren Bedingungen ändern können und es Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Reaktionen gibt. Insbesondere in den Ballungsgebieten werden hochkomplexe Reaktionsmechanismen durchlaufen, weil dort VOCs unter NO_x-reichen Bedingungen abgebaut werden. Als Beispiel kann der in Kapitel 5.6 gezeigte Abbaumechanismus von Toluol dienen. Die dadurch erzeugten Substanzen, wie zum Beispiel das Ozon, können gesundheitsschädlich oder Mitverursacher des sauren Regens sein [Zellner, 1999]. Geeignete Maßnahmen zur Verringerung der Konzentration dieser Substanzen können aber nur gefunden werden, wenn die Reaktionsmechanismen bekannt sind.

Die Aufklärung einzelner Reaktionen gestaltet sich in der Regel schwierig, weil diese nicht isoliert untersucht werden können. Da aber die Veränderung einer Reaktion die beim Ablaufen des Mechanismus erzeugten Konzentrationsprofile beeinflussen kann, können Vergleiche zwischen simulierten und experimentell erhaltenen Konzentrationen zur Validierung von Mechanismen und Messungen bzw. zur Bestimmung unbekannter Geschwindigkeitskonstanten dienen. In der folgenden Abbildung ist zur Veranschaulichung eine einzige Reaktion im Propan-System variiert worden.

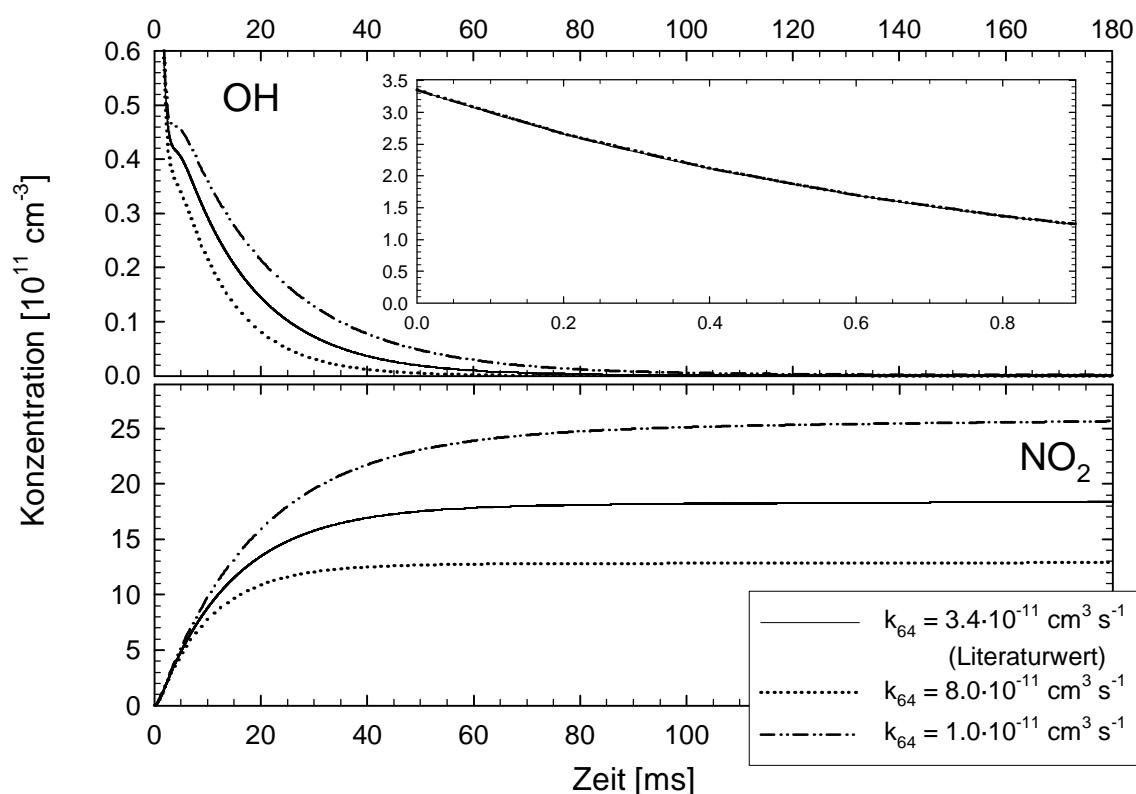


Abb. 3.1 Veränderungen der Konzentrationsprofile von OH und NO₂, die durch die Variation der Geschwindigkeitskonstanten einer einzigen Reaktion ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{NO} \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7\text{ONO}$) im Propan-System erzeugt werden.

Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation wird in dieser Arbeit mit den Konzentrations-Zeit-Profilen des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxids durchgeführt. Bei den beiden Substanzen handelt es sich um Schlüsselspezies, deren Konzentrationen unter den gegebenen experimentellen Randbedingungen auf Änderungen von Reaktionsgeschwindigkeiten hoch sensibel sind.

In Abb. 3.1 ist deutlich zu erkennen, dass kleine absolute Veränderungen des OH-Profiles die gebildete Stickstoffdioxid-Menge in weit größerem Maße beeinflussen. Zu erklären ist das mit der Rückbildung des Hydroxyl-Radikals. Die Rückbildung beruht auf dem Reaktionsmechanismus der VOC-Oxidation unter den verwendeten Bedingungen und ist in dem OH-Konzentrationsprofil in Abb. 3.1 ab etwa 2 ms zu erkennen. Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Bereich ist keineswegs mit einer Verlangsamung der Verbrauchsprozesse des Hydroxyl-Radikals zu erklären. Auch das rückgebildete Hydroxyl-Radikal kann den eingesetzten VOC angreifen und somit den VOC-Verbrauch bzw. die Menge der gebildeten Produkte vervielfachen.

Darüber hinaus wirken sich Veränderungen der Rückbildung des Hydroxyl-Radikals aufgrund der Eigenschaften der beiden Substanzen unterschiedlich aus. Die Konzentration des

Hydroxyl-Radikals ergibt sich aus der Abreaktion und der Rückbildung. In Kapitel 5 wird gezeigt, dass die Rückbildung über sich überlappende Zyklen erfolgt. Wird die Rückbildung effizienter, pflanzt sich dieser Effekt über die nachfolgenden Zyklen fort.

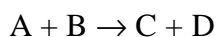
Die Stickstoffdioxid-Konzentration wird durch die gesteigerte Rückbildung bereits erhöht, weil Stickstoffdioxid ein Produkt des OH-Angriffes ist. Zusätzlich muss beachtet werden, dass Stickstoffdioxid unter den gegebenen Umständen nahezu inert ist und nur durch die Diffusion verschwindet. Die Stickstoffdioxid-Konzentration summiert also über die gesamte Stickstoffdioxid-Produktion bis zu dem beobachteten Zeitpunkt auf. Kleinere Änderungen der OH-Konzentration bzw. Umsätze des eingesetzten VOCs über einen großen Zeitraum summieren sich also im Stickstoffdioxid-Profil auf und bewirken so eine deutliche Konzentrationsänderung. Die Betrachtung gilt analog für Substanzen, die unter den experimentellen Bedingungen ähnlich stabil sind wie das Stickstoffdioxid.

Bei Kenntnis des Konzentrationsprofils des Hydroxyl-Radikals können also Rückschlüsse auf die Bildung bzw. den Verbrauch einer Vielzahl weiterer Verbindungen in weit höherer Konzentration als der des Hydroxyl-Radikals getroffen werden.

3.1 Grundlagen zur Simulation chemischer Reaktionssysteme

Chemische Reaktionen beschreiben die Umsetzung von Edukten zu Produkten. In dem folgenden Beispiel sind die Edukte mit A und B und die Produkte mit C und D bezeichnet. Mechanismen zur Beschreibung der atmosphärischen Chemie verwenden soweit wie möglich Elementarreaktionen, um den Einfluss der gegebenen Randbedingungen möglichst gut wiederzugeben. In Elementarreaktionen treten stöchiometrische Koeffizienten ungleich eins nur sehr selten auf. Diese Koeffizienten werden daher in der Beispielreaktion und der weiteren Betrachtung vernachlässigt.

Möglich sind auch Dissoziations- bzw. Assoziationsreaktionen, die die Gesamtteilchenzahl vergrößern oder verringern. Trotz einiger Unterschiede können diese Reaktionen in numerischen Simulationen grundsätzlich genauso behandelt werden wie die Reaktionen mit konstanter Teilchenzahl.



Die zeitliche Veränderung der Konzentrationen durch eine Reaktion kann mathematisch mit der Differentialgleichung der Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben werden.

$$\frac{dA}{dt} = -k[A][B] \quad (3.1)$$

Diese Differentialgleichung ist die Grundlage zur Simulation aller Reaktionsmechanismen. Da die Simulation von atmosphärischen Problemen gleichermaßen von Physikern und Chemikern durchgeführt wird, vermischt sich die Nomenklatur beider Disziplinen in diesem Aufgabenfeld. Die Konzentrationen der einzelnen Substanzen heißen in der Nomenklatur der Physiker nur noch C_i mit i als Laufindex.

In der Atmosphäre werden Substanzen sowohl gebildet als auch abgebaut. In Modellrechnungen wird nicht nur die Bildung über chemische Reaktionen, sondern auch die Freisetzung von Substanzen in die Atmosphäre als Produktion bezeichnet. Selbstverständlich müssen in numerischen Simulationen alle Produktions- und die Verbrauchsprozesse berücksichtigt werden, um die Atmosphären-Chemie korrekt zu simulieren. Zusammen mit der physikalischen Nomenklatur ergibt sich aus Gleichung 3.1 die folgende Formel:

$$\frac{dC}{dt} = \sum_i \left(k_i \prod_{\ell} C_{i,\ell} \right) - \sum_j \left(k_j \prod_m C_{j,m} \right) \quad (3.1)$$

Alle Reaktionen, die zur Bildung der berechneten Konzentrationen C beitragen, werden zum Produktionsterm P zusammengefasst.

$$\sum_i \left(k_i \prod_{\ell} C_{i,\ell} \right) = P \quad (3.2)$$

Die verbrauchenden Prozesse werden etwas anders in der Destruktionsfrequenz D zusammengefasst. Um eine lineare Differential-Gleichung zu erhalten, ist die Destruktionsfrequenz in der folgenden Art definiert:

$$D = \frac{1}{C} \sum_j \left(k_j \prod_m C_{j,m} \right) \quad (3.3)$$

Die ursprüngliche Gleichung vereinfacht sich damit zu

$$\frac{dC}{dt} = P - DC \quad (3.4)$$

Es handelt sich dabei um eine lineare inhomogene Gleichung 1. Ordnung. Das Lösungsverfahren für Gleichungen dieses Typs ist in zahlreichen Lehrbüchern [Papula, 1994] zu finden. Benötigt wird für die Simulationen aber nicht eine allgemeine sondern die spezielle

Lösung für $C(t + \Delta t)$. Diese lautet unter der Voraussetzung, dass P und D zeitlich als konstant betrachtet werden können:

$$C(t + \Delta t) = \frac{P}{D} + \left(C(t) - \frac{P}{D} \right) \exp(-D \Delta t) \quad (3.5)$$

Die Kurve der Funktion exakt zu berechnen, ist aber schon bei kleineren Reaktionssystemen numerisch aufwändig. Darüber hinaus ist die Differentialgleichung nicht lösbar, wenn die berechneten Konzentrationen C_i die Destruktionsfrequenz und den Produktionsterm verändern und beide dadurch nicht mehr konstant sind.

Numerische Programme errechnen die zeitabhängigen Konzentrationen, indem sie die obige Gleichung linearisieren. Dies kann über das explizite oder das implizite Verfahren erfolgen. Das explizite Verfahren berechnet zum Zeitpunkt t die Steigung und extrapoliert damit auf den nächsten Wert bei $t + \Delta t$.

Das implizite Verfahren geht von dem Wert bei $t + \Delta t$ und der Steigung an dieser Stelle aus. Aus der folgenden Abbildung wird ersichtlich, dass bei beiden Verfahren Fehler in der Größe ε entstehen.

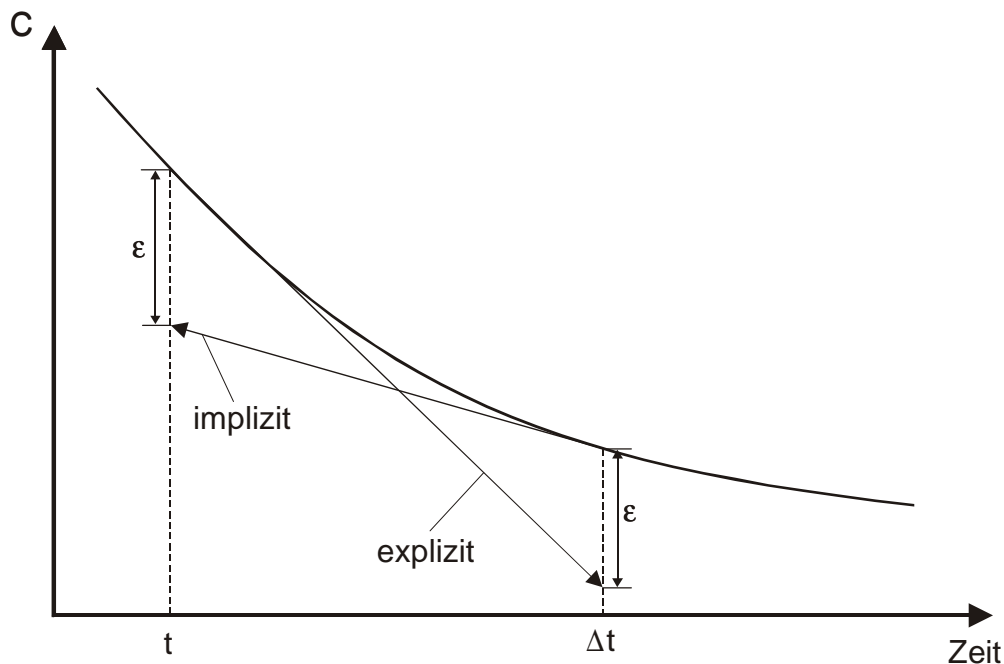


Abb. 3.2 Explizites und implizites Verfahren zur Bestimmung der Konzentrations-Zeit-Profile in chemischen Simulationen für den Fall einer linearen Approximation 1. Ordnung.

Obwohl das explizite Verfahren logischer erscheint, hat es doch einen gravierenden Nachteil. Bei diesem Verfahren können negative Konzentrationswerte oder numerische Instabilitäten

auftreten. Bei dem impliziten Verfahren können negative Konzentrationen nicht auftreten, weil im Gegensatz zum expliziten Verfahren keine Differenzen berechnet werden.

In der Abbildung wird auch deutlich, dass der Fehler ε von dem gewählten Verfahren zur Bestimmung der Konzentrationsprofile abhängen kann. Unabhängig davon darf der Fehler nicht so groß werden, dass merkliche Abweichungen von den exakten Werten auftreten. Die maximal tolerierbare Fehlergrenze wird in der Regel durch den Benutzer vorgegeben.

Zur Einhaltung der Fehlergrenze ist die Wahl der Zeitinkremente Δt zwischen den Konzentrationen $C(t)$ und $C(t + \Delta t)$ von entscheidender Bedeutung. Wird das Zeitinkrement zu groß gewählt, werden Reaktionen, deren Zeitkonstanten im Bereich des Zeitschritts liegen, stark verfälscht oder ganz ignoriert. Zu kleine Zeitinkremente steigern die benötigte Rechenleistung extrem und können so die Berechnung der Konzentrations-Zeit-Profile unmöglich machen.

Im Gegensatz zur Atmosphäre wird das Hydroxyl-Radikal in den hier durchgeführten Experimenten in sehr großer Menge gebildet und kürzerer Zeit verbraucht, wenn gleiche Volumina verglichen werden. Es findet also ein hoher Umsatz in einer kurzen Zeit statt. In den hier durchgeführten Experimenten ergibt sich daraus ein Reaktionssystem, in dem sich die Reaktionsgeschwindigkeiten schnell ändern. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als dC/dt . Es gilt dabei zu beachten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl Verbrauch als auch die Bildung der betreffenden Spezies erfasst. In den Auftragungen der Konzentrations-Zeit-Profile entspricht das der Steigung der Profile zu einem bestimmten Zeitpunkt. Die Änderungen der Steigungen bzw. der Reaktionsgeschwindigkeiten sind in den durchgeführten Experimenten aufgrund des höheren Umsatzes schneller und größer als in der Atmosphäre. Um die Konzentrationen in den gepulsten Experimenten richtig zu erfassen, muss das Zeitinkrement im Verhältnis zu den atmosphärischen Simulationen verkleinert werden. Darüber hinaus muss die Abschätzung des Zeitinkrements kontinuierlich erfolgen, da sich die Bildung oder der Verbrauch einer Substanz über den gesamten Simulationsverlauf verändert. Selbst eine große Konzentrationsänderung erfordert dagegen keine kleinen Zeitinkremente, wenn die Steigung konstant bleibt. Entscheidend für das Zeitinkrement sind nicht große Konzentrationsänderungen, sondern große Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Berechnung der Zeitinkremente kann durch das Gear-Verfahren [Gear, 1971] erfolgen. Damit ermittelte Zeitinkremente führen zu einer Konzentrationsberechnung innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen und sind trotzdem groß genug, um die Rechenleistung zu minimieren.

Die richtige Wahl der Zeitinkremente beseitigt noch ein weiteres Problem der Simulation von atmosphärischen Reaktionssystemen. Durch die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten setzen sich manche Substanzen in der Atmosphäre um Größenordnungen schneller um als andere. Weichen die Lösungen des Differentialgleichungssystem stark voneinander ab, werden sie als „steife“ Differentialgleichungen bezeichnet.

Das Gear-Verfahren löst diese Differentialgleichungen durch Einteilung in drei Gruppen. Schnelle Reaktion, Reaktionen mit einer mittleren Geschwindigkeit bzw. langsame Reaktionen werden jeweils in einer Gruppe zusammengefasst. Die Konzentrationen der schnellen und langsamen Reaktionen können über Näherungen berechnet werden, weil sie entweder sofort bzw. nicht merklich abreagieren. Allein die Konzentrationen der Gruppe mit den mittleren Geschwindigkeiten werden über die Lösung der Differentialgleichungen berechnet.

Aus dem Gear-Verfahren ergibt sich also eine erhebliche Beschleunigung und eine erhöhte numerische Stabilität der Simulationen.

3.2 Der Simulator GEPASI

Die Berechnung der in Anhang 7.1 beschriebenen Reaktionsmechanismen ist in vertretbarer Zeit nur noch mit einem Personal Computer in Verbindung mit einem geeigneten Programm möglich. Alle in dieser Arbeit gezeigten Simulationen wurden mit dem Programm GEPASI 3.30 [Mendes, 1993; Mendes, 1997; Mendes *et al.*, 1998] durchgeführt.

Ursprünglich ist dieses Programm zur Simulation von biochemischen Fragestellungen, insbesondere der Enzymkinetik, vorgesehen. Die Anpassung an die Reaktionskinetik der Gasphase wird nach der Beschreibung der Programmeigenschaften ausführlich erläutert. GEPASI zeichnet sich dadurch aus, dass es so viele Differentialgleichungen und somit Reaktionen bewältigen kann, wie in den Hauptspeicher des Rechners passen. Mit den heute üblichen Hauptspeichergrößen um 1 Gigabyte stellt die Anzahl der Reaktionen also kein ernstes Problem dar.

Damit die Berechnung solch großer Differentialgleichungssysteme möglich wird, benutzt GEPASI das Verfahren LSODA (Livermore Solver of Ordinary Differential Equations [Hindmarsh, 1983; Petzold, 1983]). Das LSODA-Verfahren misst die „Steifheit“ der Differentialgleichungen und wählt je nach Steifheit einen geeigneten Algorithmus. Zur Erklärung des Begriffs „Steifheit“ und den weiter folgenden Zusammenhängen sei hier auf das vorherige Kapitel verwiesen.

„Steife“ Differentialgleichungen werden in GEPASI mit der Methode von *Gear* [1971], auch als BDF-Verfahren (backward differentiation formula) bekannt, gelöst. Dabei handelt es sich um ein implizites Verfahren, dass keine negativen Werte erzeugen kann und somit für eine hohe numerische Stabilität sorgt.

Das Adams-Verfahren wird zur Berechnung der weniger steifen Bereiche benutzt. Dabei sollte es sich um ein explizites Verfahren handeln, weil in GEPASI-Simulationen immer wieder negative Konzentrationen auftauchen. Negative Konzentrationen ergeben sich für Substanzen, die zwar abreagieren können, aber nicht gebildet werden. So eine Situation kann dann eintreten, wenn ein Reaktionszweig durch die Änderung der Konzentrationsbedingungen nicht mehr durchlaufen wird. In diesem Fall wird ein Vorläufer für Nachfolgereaktionen nicht mehr gebildet. Durch die Lösungsverfahren der Differentialgleichungen kann es dazu kommen, dass die Nachfolgereaktionen den Vorläufer weiter abbauen und somit negative Konzentrationen erhalten werden. Die so erzeugten negativen Konzentrationen beeinträchtigen die numerische Stabilität der Differentialgleichungen nur in geringen Maße. Negative Konzentrationen, die durch Reaktionen mit deutlichem Umsatz erzeugt werden, sind dagegen für die numerische Stabilität weitaus kritischer.

Unter anderem ist die Berechnung von negativen Konzentrationen damit zu erklären, dass es sich bei GEPASI um ein Programm zur Simulation von Enzymkinetik handelt. In dieser Disziplin werden zur Beschreibung der Stoffumwandlungen meist zusammengesetzte Reaktionsgleichungen benutzt. Die Elementarreaktionen der Gasphase können wesentlich schneller sein, als diese zusammengesetzten Reaktionen. Daher sind in GEPASI wahrscheinlich keine ausreichenden Vorkehrungen getroffen worden, sehr schnelle Reaktionen korrekt wiederzugeben. Es kann sehr schnellen Reaktionen gelingen, mit ihren großen Verlusten Konzentrationen so schnell abzubauen, dass sie negativ werden.

Um die erwähnten Schwierigkeiten zu umgehen und GEPASI an die Gasphasenkinetik anzupassen, waren daher einige Änderungen der Einstellungen notwendig. Die Bezeichnungen der Einstellungen, wie sie von GEPASI verwendet werden, werden im weiteren Verlauf durch Anführungsstriche gekennzeichnet. Durch Variation der Parameter der Methoden und der Standardeinstellungen, in GEPASI „Methods“ sowie „Default values“, und Vergleich des Ergebnisses mit den ursprünglichen Konzentrations-Zeit-Profilen wurden geeignete Einstellungen der Parameter gefunden.

Im Vergleich zu den Konzentrationen in Lösungen (mol/ℓ) besitzen die hier benutzten Gasphasenkonzentrationen ($\text{Moleküle}/\text{cm}^3$ oder abgekürzt cm^{-3}) wesentliche größere absolute Werte. Das wurde berücksichtigt durch das Erhöhen der Standard-Konzentration von $10^{-5} \text{ mol}/\ell$ auf $1 \text{ Molekül}/\text{cm}^3$. Alle Substanzen liegen zu Beginn der Simulation mit der Standard-Konzentration vor, sofern ihre Konzentration nicht von außen eingegeben wurde. Eine Konzentration von $1 \text{ Molekül}/\text{cm}^3$ ist bei den sonst verwendeten Konzentrationen von minimal $10^8 \text{ Moleküle}/\text{cm}^3$ zu vernachlässigen. Trotzdem steigerte diese Veränderung die numerische Stabilität, weil negative Konzentrationen nicht mehr so leicht erreicht werden können.

Die Berechnung der Konzentration des nächsten Zeitschritts erfolgt über die Steigung oder der Ableitung des Konzentrations-Zeit-Verlaufes. Zu der Berechnung der Steigung wird in GEPASI die Zeit leicht variiert, um zwei eng zusammenliegende Punkte zu erhalten. Die Größe dieser Variation kann mit dem Ableitungs-Faktor verändert werden. In GEPASI wird der Faktor mit „Derivation factor“ bezeichnet. Dieser ist aufgrund von Erfahrungen mit anderen Simulationen [Ruhnke, 1995] von 0.1 auf 0.01 verkleinert worden. Ein Effekt auf die Simulationen konnte aber nicht beobachtet werden.

Unter den Standardeinstellungen kann auch die Auflösung der Gleichgewichtskonzentration, in GEPASI „S.S. resolution“, verändert werden. Bei den hier simulierten Abbauprozessen stellen sich zwar auch Gleichgewichte ein; die beschriebene Gleichgewichtskonzentration steht aber in keiner Verbindung mit den Profilen. In GEPASI können getrennt von den Profilen die Gleichgewichtskonzentrationen von enzymatischen Reaktionssystemen berechnet werden. Daher erzeugen Variationen dieses Parameters keine Veränderungen der Profile. Der Wert für die Auflösung der Gleichgewichtskonzentration wurde daher nicht verändert.

Ebenso konnte durch die Variation der Anzahl der Iterationen des Newton-Verfahrens, wird in GEPASI mit „Newton iterations“ bezeichnet, kein Effekt auf die Simulationen beobachtet werden. Durch die Anzahl der Newton Iterationen wird festgelegt, wie häufig das Newton-Verfahren zum Ermitteln der oben angesprochenen Steigungen durchgeführt wird. Die berechneten Steigungen können daher nur zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration von enzymatischen Reaktionssystemen dienen, da die Anzahl der Newton Iterationen keinen Einfluss auf die Profile hat.

Entscheidend für die Erzeugung der Konzentrations-Zeit-Profile ist die Größe der relativen Toleranz. Diese in GEPASI mit „Rel. tolerance“ bezeichnete Größe gibt den Fehler ϵ als Bruchteil der berechneten Konzentration an. Wird der Fehler überschritten, muss der Zeit-

schritt kleiner gewählt werden. Durch Vergrößern der relativen Toleranz von 10^{-6} auf 10^{-3} beträgt die Abweichung maximal ein Promille bei erhöhter numerischer Stabilität. Die Akkumulierung des Fehlers zu deutlichen Konzentrationsabweichungen wird durch die absolute Toleranz vermieden. GEPASI bezeichnet diesen Parameter als „Abs. tolerance“. Damit kann der Fehler ε in absoluten Werten angegeben werden. Die absolute Toleranz wurde von 10^{-12} mol/l auf 0.1 Moleküle/cm³ erhöht. Der große Sprung ist wieder mit der ursprünglichen Verwendung von GEPASI als Simulator für Enzyme zu verstehen. Der neue Wert besitzt dabei noch große Sicherheitsreserven, da sichtbare Änderungen des Konzentrationsprofils erst bei Werten von 10^{10} Moleküle/cm³ auftreten. Der Vergleich der ursprünglichen Simulation mit einer der absoluten Toleranz von $5 \cdot 10^{10}$ Moleküle/cm³ ist in der folgenden Abbildung gezeigt.

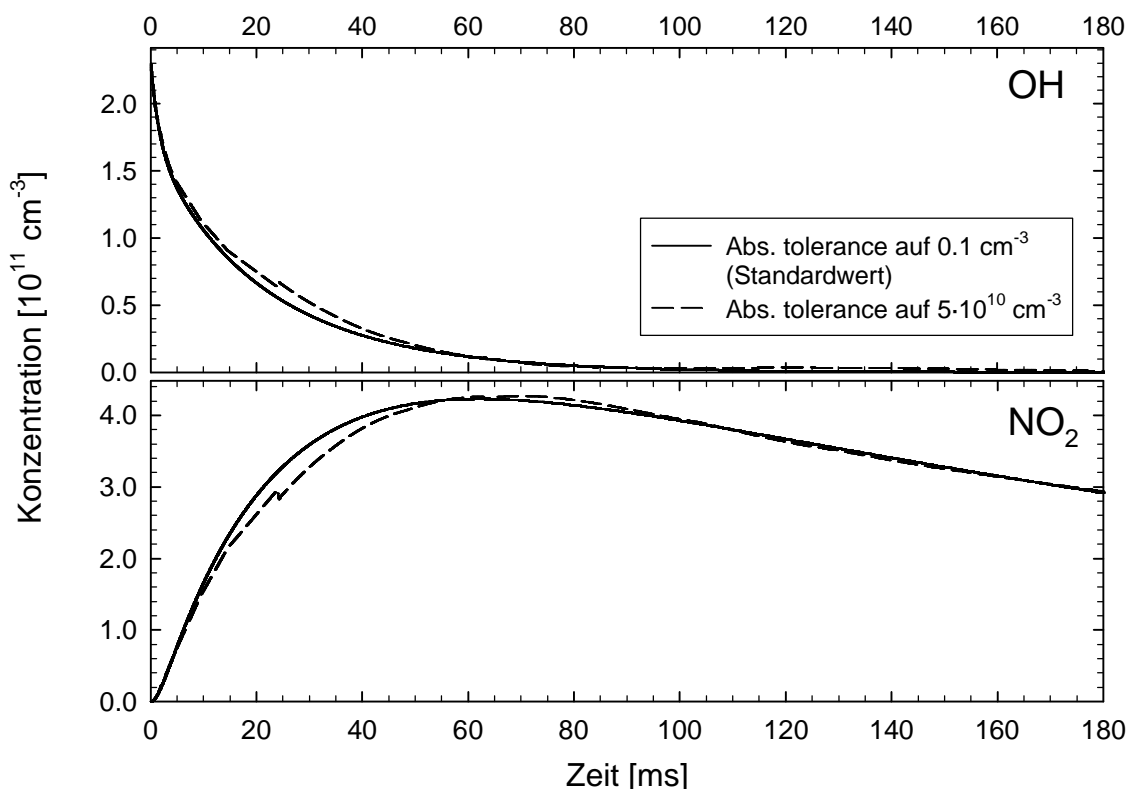


Abb. 3.3 Variation der absoluten Toleranz in Simulationen des NO / H₂O₂-Systems mit dem im Anhang gezeigten Mechanismus. Konzentrationen in cm⁻³: $[\text{OH}]_0 = 2.3 \cdot 10^{11}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 8.5 \cdot 10^{13}$; $[\text{NO}]_0 = 6 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 9.0 \cdot 10^{17}$.

Der relativ hohe Wert von $5 \cdot 10^{10}$ Moleküle/cm³ im Vergleich zu dem voreingestellten Wert von GEPASI wird durch die experimentelle Nachweisgrenze des Hydroxyl-Radikal relativiert. Diese liegt bei 10^9 Moleküle/cm³ und damit nur eine Größenordnung geringer als

der Wert für die absolute Toleranz, die Abweichungen verursacht. Die Auflösung für die Simulation braucht natürlich nicht wesentlich geringer sein als die der Messung, damit beide Profile übereinstimmen.

Bereits die Anhebung der absoluten Toleranz auf $0.1 \text{ Moleküle/cm}^3$ sorgte für eine erhebliche Erhöhung der numerischen Stabilität, weil die Konzentrationen nicht mehr bis auf die zwölfte Stelle hinter dem Komma berechnet werden mussten.

In GEPASI kann über die Ordnung des Adams und BDF-Verfahrens, „Adams und BDF order“, bestimmt werden, wieviele zuvor berechnete Werte die Algorithmen zur Berechnung des nächsten Konzentrationswertes berücksichtigen sollen. Das Adams-Verfahren kann bis zur zwölften Ordnung und das Gear- oder BDF-Verfahren kann bis zur fünften Ordnung benutzt werden. Die Simulation starteten nicht, wenn beide Parameter auf eins gesetzt wurden. Andernfalls war kein Einfluss auf die Simulationen zu beobachten. Die Voreinstellungen von GEPASI wurden daher übernommen.

Weitergehende Informationen zu den Parametern und deren Auswirkung auf die Simulationen finden sich in den Formelsammlungen der benutzten Programmiersprache [Engeln-Müllges *et al.*, 1988].

Aber nicht nur aus den Voreinstellungen resultieren Probleme, die den Start der Simulationen verhindern können. GEPASI erstellt Erhaltungssätze, die im Programm mit „Conservation Relations“ bezeichnet werden und für eine konstante Teilchenzahl sorgen. Die Reduzierung oder die Erhöhung der Gesamtteilchenzahl beim Ablaufen einer Reaktion ist in den Erhaltungssätzen bereits berücksichtigt. Diese Änderungen müssen für die korrekte Simulation auftreten können. Aber durch die Näherungen für die Lösungen der Differentialgleichungen können sich Fehler akkumulieren und somit die Gesamtteilchenzahl verfälschen. Das wird durch die Erhaltungssätze unterbunden. Die Erhaltungssätze sichern wie beschrieben nur den Erhalt der Gesamtteilchenzahl, aber nicht den Erhalt der eingesetzten Massen. Der Massenerhalt kann nur durch die Verwendung eines geeigneten Mechanismus über den Erhalt der Gesamtteilchenzahl erfolgen.

Da die Erhaltungssätze in Abhängigkeit von der Reihenfolge der Reaktionen erzeugt werden, traten Schwierigkeiten immer dann auf, wenn Reaktionen mit kleinen Flüssen zu früh in den Mechanismus eingegeben worden sind. Es war in diesen Fällen unmöglich, den Mechanismus zuende einzugeben. Wurden die Reaktionen ganz am Ende des Mechanismus eingegeben, verschwanden die Probleme.

3.3 Realisierung der Mechanismen in GEPASI

Die erwähnten Simulationen der Prozesse in dem chemischen Reaktor können nur durchgeführt werden, wenn deren Reaktionsmechanismen bekannt sind. In der Literatur sind zwar einige Mechanismen bekannt, diese sind jedoch für atmosphärische und Hochtemperatur-Bedingungen sowie für den Start durch Chlor-Radikale entwickelt worden [Bloss *et al.*, 2005; DeSain *et al.*, 2003; Estupinan *et al.*, 2005; Saunders *et al.*, 2003].

Die zur Simulation von Reaktionssystemen verwendeten Mechanismen müssen an die jeweiligen Bedingungen angepasst werden, weil sich mit veränderten Reaktionsbedingungen die durchlaufenen Reaktionszweige ändern können. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden im allgemeinen höhere NO-Konzentrationen als in der Atmosphäre verwendet. Das führt dazu, dass Reaktionen der Alkylperoxide-Radikale untereinander unterdrückt werden und diese stattdessen mit NO zu den Alkoxy-Radikalen und Stickstoffdioxid reagieren. Theoretisch sollte die zusätzliche Aufnahme der Selbst-Reaktionen der Alkylperoxy-Radikale in den Mechanismus keine Probleme oder Abweichungen von den tatsächlichen Konzentrationsprofilen verursachen, denn die Reaktionen bewirken bei hohen NO-Konzentrationen keinen Umsatz. Es ergeben sich aber durch die Reaktionen, die zu geringe Reaktionsgeschwindigkeiten besitzen, erhebliche numerische Probleme für die Lösung des Differentialgleichungssystems in GEPASI. Ausführliche Erläuterungen zu diesem Thema finden sich im vorherigen Kapitel.

Erste Ansätze für Mechanismen unbekannter Reaktionssysteme können mithilfe von Matrizes aufgestellt werden. In diese werden auf der einen Achse sämtliche Substanzen in dem Reaktionssystem aufgetragen und auf der anderen nur die reaktiven Substanzen, die Reaktionen initiieren können. Eine solche Matrix für die Ethan-Oxidation ist in der folgenden Tabelle gezeigt. In die freien Felder werden die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Reaktion geschrieben. Um die Zeit für die Aufstellung der Mechanismen zu minimieren und belastbare Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten, wurden die Reaktionen und die zugehörigen Konstanten nach einem Standard-Verfahren bestimmt. Das Verfahren wird im Anschluss an die Erläuterungen zu dem im Reaktor enthaltenen Substanzen beschrieben. Mit „zu langsam“ werden in der Tabelle Geschwindigkeitskonstanten gekennzeichnet, die kleiner als $10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sind. Derart kleine Geschwindigkeitskonstanten bewirken keine messbaren Konzentrationsänderungen.

Die für die Untersuchungen benötigte Reaktionsmischung im Reaktor besteht aus Wasserstoffperoxid, Ethan, NO und Sauerstoff. Die nötige Verdünnung der Substanzen wird mit

Stickstoff erreicht. Aus diesem Grund befindet sich bei den Untersuchungen stets Stickstoff im Reaktor. Stickstoff ist unter den verwendeten Bedingungen aber so inert, dass er von keiner Substanz angegriffen wird. Er wird daher nicht weiter berücksichtigt. Wasser wird durch den Gasstrom des Sättigers in den Reaktor gebracht, weil in dem Sättiger immer eine Mischung aus Wasser und Wasserstoffperoxid vorliegt. Stickstoffdioxid wird, wie schon erwähnt, durch den heterogenen Abbau von NO im Reaktor und den Zuleitungen sowie durch die untersuchte Oxidation der VOCs erzeugt.

Tabelle 3.1 Erste Matrix für die Aufstellung des Reaktionssystems zur Ethan-Oxidation. Die Zahlen geben die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der jeweiligen Reaktionen in $\text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$ für 298 K und 50 mbar an. Werden zwei Geschwindigkeitskonstanten angegeben, sind zwei Reaktionen bekannt.

	OH
H ₂ O ₂	$1.70 \cdot 10^{-12}$
H ₂ O	zu langsam
C ₂ H ₆	$2.40 \cdot 10^{-13}$
NO	$7.34 \cdot 10^{-13}$
NO ₂	$1.75 \cdot 10^{-12}$
O ₂	zu langsam
OH	$1.90 \cdot 10^{-12}$
	$6.97 \cdot 10^{-13}$

Durch die Photolyse des Wasserstoffperoxids wird das hochreaktive Hydroxyl-Radikal erzeugt. Dieses Radikal kommt auf die andere Achse der Tabelle. Zuerst werden die möglichen Reaktionen der im Reaktor enthaltenen Substanzen ermittelt. Das geschieht am schnellsten und einfachsten mit der NIST-Datenbank [NIST, 2005]. Die möglichen Reaktionen beinhalten auch die Eigenreaktion des jeweiligen reaktiven Teilchens mit sich selbst. Zwar ist eine Eigenreaktion nicht sehr wahrscheinlich, weil die reaktiven Teilchen nur in sehr geringer Konzentration vorliegen, sie müssen aber überprüft werden, um einen möglichen Einfluss auszuschließen. Die einzelnen Reaktionen sollen hier nicht weiter erläutert werden. Eine genaue Angabe der Reaktionen wird in diesem Kapitel erst erfolgen, wenn der Reaktionsmechanismus aufgestellt werden kann.

Einige Reaktionen in diesem Schema, wie zum Beispiel die Reaktion des Hydroxyl-Radikals mit Wasser oder Stickstoff, erscheinen auf den ersten Blick überflüssig, weil keine Reaktion zu erwarten ist. Wasser ist aber in der Lage einen Komplex mit dem Hydroxyl-Radikal zu bilden [Marshall *et al.*, 2005]. Durch den Komplex könnte die OH-Konzentration vermindert oder durch einen Zerfall des Komplexes zu einem späteren Zeitpunkt erhöht werden. Ein möglicher Einfluss auf die simulierten Profile durch den Komplex muss ausgeschlossen werden, wenn diese Prozesse nicht mit in den Mechanismus aufgenommen werden sollen. Die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen können der NIST-Reaktionsdatenbank [NIST, 2005] entnommen werden. Bei der NIST-Datenbank handelt es sich um eine Zusammenstellung aller in der Literatur verfügbaren Daten ohne eine kritische Überprüfung. Zumeist stammen die Daten aus den Datenbanken von Atkinson [2005] und Sander [2003]. Die Geschwindigkeitskonstanten in diesen beiden Datenbanken werden durch den Vergleich von vielen Untersuchungen ermittelt und können daher direkt verwendet werden. Stammen die Daten der NIST-Datenbank aus Einzeluntersuchungen, sind diese kritisch zu hinterfragen und deren Auswirkung auf die simulierten Profile zu untersuchen.

Durch die Reaktion des Hydroxyl-Radikals mit der Reaktionsmischung im Reaktor sind neue Substanzen entstanden, die ebenfalls auf mögliche Reaktionen untersucht werden müssen. Zu diesem Zweck werden die neuen Stoffe in die Matrix eingetragen.

Da in dieser Matrix alle möglichen Reaktionen enthalten sind, müssen diejenigen Reaktionen hervorgehoben werden, die entscheidend für die Konzentrations-Zeit-Verläufe sind. Dazu werden die relativen Umsätze berechnet und verglichen. Normalerweise reicht es aus, die Umsätze der reaktiven Substanzen, zum Beispiel des Hydroxyl-Radikals, zu berechnen, da die stabileren Moleküle in der Regel geringe relative Umsätze besitzen. Die Konzentrationen der Reaktionspartner sind dabei entweder bekannt, werden abgeschätzt oder durch Vor-simulationen ermittelt.

Im Fall des Hydroxyl-Radikals werden die erhaltenen Umsätze mit dem maximalen relativen Umsatz aus allen Reaktionen mit dem Hydroxyl-Radikal verglichen. Ist ein Umsatz kleiner als 0.5 % des maximalen Umsatzes, wird er nicht mit in den Reaktionsmechanismus aufgenommen. Diese Auswahl wird für alle reaktiven Teilchen im Reaktionssystem durchgeführt.

Die Grenze von 0.5 % ergibt sich mit der geforderten Rechengenauigkeit der Profile von 10 %. Die den Datenbanken entnommenen Geschwindigkeitskonstanten haben in der Regel einen Fehlerbereich von $\pm 10\%$. Zum Teil liegen die Fehlerbereiche auch noch höher oder Geschwindigkeitskonstanten müssen abgeschätzt werden, weil deren Werte nicht bekannt

sind. Eine Abweichung von 10 % zwischen Simulation und Experiment ist daher akzeptabel. Damit diese Abweichung bei einer 0.5 % Grenze erreicht wird, müssten 20 Reaktionen genau an dieser Grenze liegen und alle Reaktionen das Profil auf die gleiche Art beeinflussen. Da alle Reaktionen untersucht worden sind, kann dieser Fall aber ausgeschlossen werden. Eine Grenze von 1 % wird auch in der Literatur verwendet [Saunders *et al.*, 2003].

Tabelle 3.2 Zweite Matrix für die Aufstellung des Reaktionssystems zur Ethan-Oxidation. Die Zahlen geben die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der jeweiligen Reaktionen in $\text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$ für 298 K und 50 mbar an. Werden zwei Geschwindigkeitskonstanten angegeben, sind zwei Reaktionen bekannt.

	OH	HO ₂	C ₂ H ₅	O
H ₂ O ₂	$1.70 \cdot 10^{-12}$	zu langsam	$2.83 \cdot 10^{-15}$	$1.75 \cdot 10^{-15}$
H ₂ O	zu langsam	zu langsam	zu langsam	$2.20 \cdot 10^{-10}$
C ₂ H ₆	$2.40 \cdot 10^{-13}$	zu langsam	keine Daten	$5.11 \cdot 10^{-16}$
NO	$7.34 \cdot 10^{-13}$	$8.80 \cdot 10^{-12}$	$2.32 \cdot 10^{-13}$	$9.01 \cdot 10^{-13}$
NO ₂	$1.75 \cdot 10^{-12}$	$1.77 \cdot 10^{-13}$	$3.32 \cdot 10^{-11}$	$1.00 \cdot 10^{-11}$
O ₂	zu langsam	keine Daten	$3.79 \cdot 10^{-12}$	$7.32 \cdot 10^{-16}$
			$1.90 \cdot 10^{-14}$	
OH	$1.90 \cdot 10^{-12}$	$1.10 \cdot 10^{-10}$	$4.00 \cdot 10^{-11}$	$3.30 \cdot 10^{-11}$
	$6.97 \cdot 10^{-13}$		$1.28 \cdot 10^{-10}$	
HO ₂	$1.10 \cdot 10^{-10}$	$1.75 \cdot 10^{-12}$	$2.97 \cdot 10^{-12}$	$5.90 \cdot 10^{-11}$
		$5.88 \cdot 10^{-14}$		
C ₂ H ₅	$4.00 \cdot 10^{-11}$	$2.97 \cdot 10^{-12}$	$1.91 \cdot 10^{-11}$	$1.33 \cdot 10^{-10}$
	$1.28 \cdot 10^{-10}$		$2.41 \cdot 10^{-12}$	$2.67 \cdot 10^{-11}$
HONO	$4.90 \cdot 10^{-12}$	keine Daten	keine Daten	$9.12 \cdot 10^{-16}$
HONO ₂	$1.39 \cdot 10^{-13}$	keine Daten	keine Daten	$< 3.0 \cdot 10^{-17}$
O	$3.30 \cdot 10^{-11}$	$5.90 \cdot 10^{-11}$	$1.33 \cdot 10^{-10}$	$1.26 \cdot 10^{-15}$
			$2.67 \cdot 10^{-11}$	

Sind die Reaktionen mit ausreichendem Umsatz bestimmt worden, werden deren Produkte in der bekannten Weise in die Matrix eingetragen. Der Zyklus zum Aufstellen des Mechanismus beginnt also von vorne. Es werden so viele Zyklen durchgeführt, bis keine neuen Reaktionen mehr auftreten.

Eine Ausnahme von dieser Regel wurde für das $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ -Reaktionssystem und die HNO_3 -Photolyse gemacht. In diesen Systemen sind die einzelnen Reaktionen so gut bekannt und die Reaktionssysteme so einfach, dass alle Reaktionen in die Simulation mit aufgenommen werden konnten. Die Reaktionen des $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}$ -Systems wurden zu allen anderen Simulationen der Oxidation von VOCs hinzugefügt, weil bei diesen Experimenten Wasserstoffperoxid und NO im Reaktionsgemisch enthalten waren.

Alle benötigten Reaktionsmechanismen wurden in dieser Art aufgestellt. Der so erhaltene Mechanismus beschreibt das Reaktionssystem in ausreichender Weise, aber zur Verwendung in GEPASI ist er noch nicht geeignet.

Die Eingabe der Mechanismen in GEPASI ist ohne die Beachtung einiger Regeln nicht möglich. GEPASI verlangt für deren Eingabe eine Syntax, die unbedingt eingehalten werden muss. Diese Regeln machen die Eingabe von ternären Reaktionen unmöglich. Mit der Reaktionsgleichung darf der Stoßpartner M nicht eingegeben werden. Die Troe-Formel verlangt aber einen Stoßpartner M um die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k_f zu berechnen:

$$k_f([M], T) = \left(\frac{k_0(T)[M]}{1 + \frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)}} \right) 0.6 \left\{ 1 + \left[\log_{10} \left(\frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)} \right) \right]^2 \right\}^{-1} \quad (3.6)$$

In dieser Formel sind $k_0(T)$ und $k_\infty(T)$ die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten im Niederdruck- und Hochdruckbereich. Weil im Reaktor Druck und Temperatur konstant gehalten werden, kann die Geschwindigkeitskonstante k_f berechnet und in GEPASI als Reaktion pseudo-zweiter Ordnung behandelt werden.

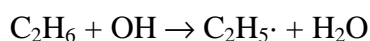
Genauso wurde bei temperaturabhängigen Reaktionen vorgegangen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden für die verwendete Temperatur berechnet und als Konstante in GEPASI eingegeben. Sämtliche Mechanismen gelten also nur für den angegebenen Druck und Temperatur.

Aus den Simulationen der Mechanismen wurden auch NOCON-Faktoren bestimmt, um sie mit den experimentell ermittelten zu vergleichen. NOCON-Faktoren sind definiert als das

Verhältnis zwischen gebildetem Stickstoffdioxid und verbrauchtem VOC. Weitere Ausführungen zur Definition, Verwendung und Bestimmung der NOCON-Faktoren finden sich in Kapitel 4. Die simulierte Konzentration des Stickstoffdioxids kann direkt für die Berechnung des NOCON-Faktors benutzt werden. Bei der Berechnung der verbrauchten Menge an VOC ist zu beachten, dass sich im Reaktor die Gesamtmenge an VOC durch die Oxidation nur in sehr geringem Maße ändert.

GEPASI erfasst diese Änderungen nicht immer mit der benötigten Genauigkeit, weil sie für den Reaktionsablauf nicht entscheidend sind. Der Mechanismus musste in geeigneter Form verändert werden, damit GEPASI den Verbrauch des VOCs als wichtige Größe erkennt.

Am Beispiel des Ethan-Mechanismus soll gezeigt werden, wie der Mechanismus abgewandelt werden musste, damit der Verbrauch, ΔVOC , an VOC richtig berechnet wird. Der Angriff des Hydroxyl-Radikals wird durch die folgende Reaktion beschrieben:



Für die genaue Berechnung von ΔVOC wurde diese Größe direkt in die Reaktion integriert:



Die Simulationen werden durch diese Erweiterung nicht verfälscht, da das imaginäre Molekül ΔVOC nicht weiter reagiert sowie eine Verfälschung der Massenbilanz oder der Gesamtteilchenzahl keine Auswirkungen hat, weil beide Parameter in GEPASI nicht zur Berechnung weiterer Größen benutzt werden. Zusätzlich wurde durch Tests überprüft, ob sich die Profile durch Hinzufügen dieses Produkts ändern. Es konnten keine Veränderungen der Profile beobachtet werden.

Wie schon erwähnt, sind die Änderungen der Ethan-Konzentration sehr klein und für die Berechnungen der Konzentrationen gelten Grenzen, ab denen Änderungen nicht mehr erfasst werden. Diese Grenzen ergeben sich durch die tolerierbaren Fehler der Lösungen der Differentialgleichungssysteme. Die Einführung von ΔVOC in die Reaktionsgleichung sorgt dafür, dass die prozentualen Änderungen dieser Konzentration sehr viel größer werden als der prozentuale Verbrauch des Kohlenwasserstoffs. Dadurch wird der tolerierbare Fehler für die Lösung der Differentialgleichungen überschritten und GEPASI wird dazu gezwungen die Konzentration genauer zu berechnen.

So aufbereitet wird der in Tabelle 3.3 gezeigt Mechanismus erhalten, der direkt in GEPASI eingegeben werden kann.

Tabelle 3.3 Mechanismus zur Simulation der Photooxidation von Ethan unter NO-reichen Bedingungen und 50 mbar.

Nr.	Reaktion	k(298 K)	Quelle
1	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} + \Delta\text{VOC}$	2.40E-13	[Atkinson et al., 2005]
2	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HONO}$	7.34E-13	[Sander et al., 2003]
3	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.70E-12	[Sander et al., 2003]
4	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.10E-10	[Sander et al., 2003]
5	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}_2$	1.75E-12	[Sander et al., 2003]
6	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	1.50E-11	[Atkinson et al., 2005]
7	$\text{OH} \rightarrow \text{Prod1}$	10.00	diese Arbeit
8	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.90E-12	[Sander et al., 2003]
9	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	6.97E-13	[Sander et al., 2003]
10	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	3.30E-11	[Sander et al., 2003]
11	$\text{OH} + \text{HONO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	1.39E-13	[Sander et al., 2003]
12	$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	4.60E-12	[Sander et al., 2003]
13	$\text{OH} + \text{HONO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	4.90E-12	[Sander et al., 2003]
14	$\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	2.00E-11	[Atkinson et al., 2005]
15	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	6.65E-14	[Sander et al., 2003]
16	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	1.30E-10	[Sander et al., 2003]
17	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	8.80E-12	[Atkinson et al., 2005]
18	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	1.77E-13	[Sander et al., 2003]
19	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	7.70E-12	[Atkinson et al., 2005]
20	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$	1.02E-11	[Atkinson et al., 2005]
21	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.75E-12	[Sander et al., 2003]
22	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	3.79E-12	[Atkinson et al., 2005]
23	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	1.90E-14	[Atkinson et al., 2005]
24	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO}_2$	9.10E-12	[Atkinson et al., 2005]
25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	1.30E-13	[Atkinson et al., 2005]
26	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OONO}_2$	1.74E-12	[Atkinson et al., 2005]
27	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OONO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_2$	1.27	[Atkinson et al., 2005]
28	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$	8.10E-15	[Atkinson et al., 2005]
29	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	2.26E-11	[Atkinson et al., 2005]
30	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HNO}$	1.10E-11	[Atkinson et al., 2005]
31	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	2.80E-11	[Atkinson et al., 2005]
32	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HONO}$	2.80E-12	[Atkinson et al., 2005]
33	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	5.10E-12	[Atkinson et al., 2005]
34	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O} + \text{NO}_2$	2.00E-11	[Atkinson et al., 2005]
35	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	3.47E-12	[Atkinson et al., 2005]
36	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{Prod2}$	4.00	diese Arbeit
37	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	3.20E-17	[Sander et al., 2003]
38	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	2.60E-11	[Sander et al., 2003]

39	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.90E-14	[Sander et al., 2003]
40	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	1.00E-11	[Sander et al., 2003]
41	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	7.32E-16	[Sander et al., 2003]

Ein weiterer Bereich, in dem die Mechanismen angepasst werden mussten, war die Simulation der OH-Rezyklierung und die Bildung des Stickstoffdioxids aus dem jeweiligen Zyklus. Die Oxidation der VOCs schreitet in sich überschneidenden Zyklen voran. Der erste Zyklus startet mit der photolytischen Bildung des Hydroxyl-Radikals aus dem Wasserstoffperoxid. Über verschiedene Prozesse kann durch OH-initiierte Reaktionsketten das Hydroperoxy-Radikal (HO_2) erzeugt werden. Die Reaktion des Hydroperoxy-Radikals mit NO bildet das Hydroxyl-Radikal zurück:



Mit der Rückbildung ist der Zyklus für das erste Hydroxyl-Radikal abgeschlossen und der Zyklus des zweiten beginnt. Hydroxyl-Radikale aus allen Zyklen können einen weiteren Zyklus starten.

Sollen die Profile des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxids aus den einzelnen Zyklen separiert werden, muss eine Zuordnung zu dem jeweiligen Zyklus möglich sein. In den Mechanismen, die zur Simulation der Radikalzyklen dienten, wurde das Hydroxyl-Radikal und das Stickstoffdioxid der einzelnen Zyklen durchnummeriert. Es mussten aber nicht nur diese beiden Spezies durchnummeriert werden, sondern auch alle anderen Substanzen, die die Konzentrations-Zeit-Profile des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxids beeinflussen konnten. Nur so stimmt die Simulation ohne „Nummerierung“ mit der Summe der Simulation der Reaktionszyklen überein.

Erschwerend kommt hinzu, dass die Substanzen eines Zyklusses mit den aller anderen reagieren können. Der Mechanismus wird durch die nötige Berücksichtigung aller Reaktionen sehr umfangreich. Es ist daher erforderlich, alle Reaktionen des Mechanismus ohne Nummerierung zu überprüfen und nur die aufzunehmen, die einen merklichen Umsatz verursachen. Trotz der Vereinfachungen wurde für die Simulation von sechs Reaktionszyklen der Propan-Oxidation ein Mechanismus mit 460 Reaktionen benötigt. Er ist damit bereits größer als der gesamte RACM-Mechanismus [Stockwell et al., 1997].

4 NOCON-Faktoren

4.1 Definition und Bedeutung

Troposphärisches Ozon stellt eine ernstzunehmende Gefährdung für die Bewohner von Ballungszentren dar. Die gesundheitsgefährdende Wirkung sowie die Beeinträchtigung von Materialien durch diese Substanz ist allgemein anerkannt [Saunders *et al.*, 2003]. Da sich Ozon bevorzugt in urbanen Luftmassen bildet, wird durch die unmittelbare Nähe besonders die städtische Bevölkerung in Mitleidenschaft gezogen. Hohe Konzentrationen an troposphärischen Ozon werden als Sommersmog bezeichnet, da sie einer hohen Einstrahlungsintensität bedürfen. In der Luft von Ballungszentren existieren zweifellos noch andere gesundheitsgefährdende Substanzen, Ozon wird aufgrund seiner hohen Konzentration für diese Untersuchungen als Leitsubstanz ausgewählt.

Die Ozon-Konzentration muss also reduziert oder zumindest vorhergesagt werden [Memmesheimer *et al.*, 1996], damit die Bevölkerung die Möglichkeit hat, Zonen hoher Konzentrationen zu meiden. Beide Maßnahmen erfordern die Kenntnis der komplexen Zusammenhänge, die zur Bildung von Ozon führen.

Hauptsächlich wird Ozon in der Troposphäre durch die beiden folgenden Reaktionen aufgebaut:



Durch die Photolyse von Stickstoffdioxid durch Licht mit einer Wellenlänge $< 410 \text{ nm}$ wird ein Sauerstoff-Atom erzeugt, das mit dem in der Atmosphäre enthaltenen Sauerstoff sofort zu Ozon reagiert [Röth, 2002]. Auch die Rückreaktion von Ozon mit NO ist möglich:



Insgesamt wird durch diesen Nullzyklus kein Ozon gebildet.

Ozon wird erst in größeren Mengen gebildet, wenn das zur Rückreaktion erforderliche NO durch andere Substanzen als Ozon aufoxidiert wird. In diesem Fall ist NO_x als Katalysator anzusehen, der durch die Oxidation regeneriert wird. Um die Ozon-Bildung abzuschätzen, ist nur die Kenntnis der zu Stickstoffdioxid oxidierten Menge an NO erforderlich, da die Photolyserate und die Reaktionsgeschwindigkeiten des Nullzyklus sehr gut bekannt sind.

Den Hauptbeitrag zur Oxidation von NO liefert der Abbau von VOCs unter NO-reichen Bedingungen. Im Folgenden werden am Beispiel des Methan-Abbaus diejenigen Reaktionen aufgelistet, die zur Stickstoffdioxid-Bildung beitragen.

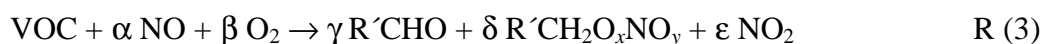


Die dargestellte Oxidation von Methan beinhaltet nur die Reaktionen, die für die Bildung von Stickstoffdioxid notwendig sind. Der vollständige Mechanismus ist wesentlich komplizierter und seine Verzweigungen von äußeren Bedingungen abhängig. Trotz der Vereinfachungen wird deutlich, dass Stickstoffdioxid durch die Reduktion des Methylperoxy-Radikals und des Hydroperoxy-Radikals mit NO entsteht. Das bei dem Prozess der Ozon-Bildung erzeugte NO kann durch den Abbau von VOCs zu Stickstoffdioxid zurückreagieren. Es entwickelt sich also ein Kreislauf mit dem Katalysator NO_x der beide Prozesse miteinander verbindet. Eine Reduzierung des troposphärischen Ozons über verringerte Stickoxid-Konzentrationen ist durchaus möglich. Weil die Hauptquelle der Stickoxide der Kfz-Verkehr ist [Finlayson-Pitts *et al.*, 1986] und eine Verringerung der Emissionen in der Regel nur durch Fahrverbote erreicht werden kann, wird diese Maßnahme auf besonders hohe Ozon-Konzentrationen beschränkt.

Da eine Verringerung des troposphärischen Ozons über die Emissionen der Stickoxide nicht ohne weiteres möglich ist, muss der Abbau der VOCs weiter untersucht werden. Entscheidend für die Ozon-Bildung ist, wieviel Stickstoffdioxid durch den Abbau der VOCs erzeugt wird. Die erzeugte Menge an Stickstoffdioxid ist vom Umsatz der VOCs und von der Menge Stickstoffdioxid abhängig, die pro oxidiertem VOC gebildet wird. Wie sich später zeigen wird, ist der Umsatz der VOCs mit den vorhandenen Wissen und Messmethoden zu ermitteln. Die pro umgesetzten VOC erzeugte Menge an Stickstoffdioxid zu bestimmen, ist dagegen wesentlich aufwändiger. Die Mechanismen, mit denen bestimmt werden kann, wieviel Stickstoffdioxid pro oxidiertem VOC gebildet wird, können deutlich komplexer werden als der oben dargestellte Ausschnitt der Methan-Oxidation. Zu diesen gehören die Mechanismen der Photooxidation von Aromaten [Calvert *et al.*, 2002; Suh *et al.*, 2003]. In dieser Arbeit wurde aus dieser Stoffklasse in Kapitel 5.6 der Mechanismus der Toluol-Oxidation untersucht. Die

Entwicklung von immer leistungstärkeren Computern ermöglichte mittlerweile auch die Simulation derart komplexer Reaktionssysteme [Bloss *et al.*, 2005; Jenkin *et al.*, 2003]. Zur Zeit sind aber bei weitem noch nicht alle Mechanismen aufgeklärt worden. Darüber hinaus sind geringere Anforderungen an die Rechenleistung anzustreben. Das wird vor allem dann erforderlich, wenn die Simulationen der atmosphärischen Chemie mit meteorologischen Simulationen kombiniert werden. Glücklicherweise wird der Sommersmog durch Luftmassenbewegung, zum Beispiel dem Hinzufießen von weniger belasteter Luft aus regionalen Grünzügen vermindert. Diese Effekte müssen bei einer Vorhersage der Ozon-Konzentration berücksichtigt werden.

Es wurden daher Wege gesucht, auch ohne die Mechanismen Erkenntnisse über die Menge an Stickstoffdioxid zu erhalten, die pro umgesetzten VOC-Molekül erzeugt wird. In dieser Arbeit werden dazu Experimente benutzt, in denen bei einem bekannten Umsatz des VOCs die entstehende Stickstoffdioxid-Menge bestimmt wird. Das Verhältnis aus gebildetem Stickstoffdioxid und Umsatz wird als NOCON-Faktor bezeichnet. Der Name leitet sich von den Stickstoffmonoxid(NO)-Konversionen(CONversions) ab, die pro oxidiertem VOC auftreten. Bereits von Hein [1998; 2000] wurden die ersten NOCON-Faktoren bestimmt. Möglich wird die Reduzierung auch der kompliziertesten Mechanismen auf diesen Faktor, weil die Reaktionen aller VOC durch die folgende Formel wiedergegeben werden kann:



In dieser Form wird der NOCON-Faktor durch den Faktor ε wiedergegeben. γ und δ geben in der Gleichung die Summe des insgesamt verbrauchten VOCs an. γ gibt den Anteil am Verbrauch des VOCs an, der zur Fortführung der Reaktionskette dient. Der Rest des verbrauchten VOCs reagiert mit NO und führt zum Kettenabbruch. In diesen Reaktionen werden mit den Indices $x = 1$, $y = 1$ die Nitrite und mit den Indices $x = 1$, $y = 2$ die Nitrate gebildet. Aus der Stöchiometrie folgt, dass für diese Gleichung $\alpha = \delta + \varepsilon$ gilt.

Durch den NOCON-Faktor werden die noch fehlenden Daten zur Vorhersage der Ozon-Konzentration, die pro umgesetzten VOC erzeugte Stickstoffdioxid-Menge, zugänglich. Der zweite Parameter für eine Ozonvorhersage, der Umsatz der VOCs in der Atmosphäre oder einem Luftpaket, kann über die Konzentration an Hydroxyl-Radikal erhalten werden. Zusammen mit der Geschwindigkeitskonstante des Hydroxyl-Radikals an den jeweiligen VOC und seiner Konzentration kann die Geschwindigkeit des VOC-Umsatzes berechnet werden. Die Abschätzung des Umsatzes über die OH-Konzentration ist möglich, da in der Atmosphäre der überwiegende Teil des VOC-Abbaus durch den Angriff des Hydroxyl-Radikals initiiert wird. Besonders in der Nacht gibt es zwar auch andere Prozesse, die die

Oxidation initiieren können. Deren Anteil am Gesamtumsatz ist aber gering.

Durch die vorhandenen Beziehungen für die umgesetzte Menge an VOC und des NOCON-Faktors kann die zeitabhängige Bildung von Stickstoffdioxid mit der folgenden Formel abgeschätzt werden:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{\text{OH}} [\text{OH}][\text{VOC}] \epsilon \quad (4.1)$$

Die Formel gilt jedoch nicht für die Laborexperimente, da in diesem Fall die Zeitauflösung zu hoch ist. Mit hohen Zeitauflösungen können die Einzelprozesse der Stickstoffdioxid-Bildung aufgelöst werden. Wie in den Kapiteln 5.3.5, 5.4.5 und 5.5.5 gezeigt wird, ist der Verbrauch des Hydroxyl-Radikals bzw. der des VOCs von der Bildung des Stickstoffdioxids zeitlich getrennt, weil für dessen Bildung Folgereaktionen ablaufen müssen. Die nötigen Folgereaktionen können der oben angegebenen Zusammenfassung der Methan-Oxidation oder den Mechanismen im Anhang entnommen werden. Es handelt sich dabei zumindest um die Bildung des Alkylperoxids und seine Reaktion mit NO. Damit der NOCON-Faktor bei zeitlich hochaufgelösten Messungen gilt, muss abgewartet werden, bis alle Folgereaktionen abgelaufen sind und die vollständige Menge an Stickstoffdioxid gebildet ist, die aus dem VOC-Verbrauch resultiert.

Für die Anwendung in der Atmosphäre gelten diese Überlegungen nicht, da die Zeitauflösung der Feld-Messungen wesentlich geringer ist. In der Atmosphäre werden Zeitauflösungen von etwa einer Sekunde erreicht, was um einen Faktor 10^4 langsamer ist als die der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen. In den Feldmessungen kann also die Zeitdifferenz zwischen dem Verbrauch des VOCs und der Bildung der Produkte nicht mehr aufgelöst werden, und ein Verbrauch an VOC erzeugt scheinbar instantan die Produkte.

Sind die NOCON-Faktoren bekannt, müssen zur Berechnung der Stickstoffdioxid-Produktion über die angegebene Formel die Geschwindigkeitskonstante des OH-Angriffs (k_{OH}) und die Zusammensetzung des Luftpakets bekannt sein. Die Geschwindigkeitskonstante kann aus den schon erwähnten Datenbanken [Atkinson *et al.*, 2005; NIST, 2005; Sander *et al.*, 2003] entnommen oder durch Vergleichsverfahren [Johnson *et al.*, 2004] erhalten werden. Die Analyse der Luftpakete ist besonders beim Hydroxyl-Radikal aufwändig, da dieses Molekül aufgrund seiner Reaktivität nur in sehr geringer Konzentration vorliegt. Durch Verbesserung der Messverfahren kann die OH-Konzentration in der Atmosphäre zurzeit mit einer Zeitauflösung von etwa einer Sekunde bestimmt werden [Holland *et al.*, 1998; Kleffmann *et al.*, 2005]. Die Messung von VOC in der Atmosphäre ist dagegen weitaus weniger aufwändig [Pope *et al.*, 1997].

4.2 Herleitung des NOCON-Faktors aus den Messgrößen OH und NO₂

Die Bestimmung von NOCON-Faktoren derjenigen Substanzen, deren Mechanismus nicht bekannt ist, kann nur experimentell erfolgen. Reaktion 3 des vorherigen Unterkapitels zeigt, dass in Experimenten die oxidierte VOC-Menge und die gebildete Stickstoffdioxid-Konzentration bestimmt werden muss, um den NOCON-Faktor berechnen zu können. Die weiteren Substanzen sind für den NOCON-Faktor zunächst einmal nicht entscheidend, so dass die Reaktionsgleichung 3 zusammengefasst werden kann zu:

$$\text{NOCON} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta[\text{VOC}]} \quad (4.2)$$

Gleichung 4.2 ist die Definition des NOCON-Faktors.

Der NOCON-Faktor gibt die entstehende Menge Stickstoffdioxid pro oxidiertem VOC an. Es können dabei auch nicht ganzzahlige Werte für den NOCON-Faktor auftreten. Die gebildete Menge an Stickstoffdioxid, $\Delta[\text{NO}_2]$, kann mit dem in Kapitel 2.5 beschriebenen Nachweis mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Den Verbrauch des VOCs selbst zu bestimmen, ist dagegen sehr schwierig, wenn nicht sogar unmöglich.

In den hier untersuchten Reaktionssystemen wird nur ein sehr kleiner Teil des VOCs umgesetzt, was zu einer Veränderung von 0.01 % des VOC-Signals führt. Schwierigkeiten bereitet nicht die Messung des Signals, das durch den Verbrauch des VOCs hervorgerufen wird, sondern die Messung dieses Signals auf dem Hintergrundsignal des verbleibenden VOCs. Da das Hintergrundsignal mit einem Rauschen behaftet ist, kann die Signaländerung durch den VOC-Verbrauch im Rauschen verschwinden. Selbst bei einem sehr konstanten Hintergrundsignal wird es schwierig, die Signaländerung zu verstärken, weil immer der Hintergrund mitverstärkt wird. Detektoren und Verstärker haben einen Arbeitsbereich, der durch das mitverstärkte Hintergrundsignal soweit überschritten werden kann, dass Sättigungseffekte auftreten.

Alternativ zum VOC-Verbrauch kann die Menge der Oxidations-Produkte bestimmt werden. Im vorherigen Kapitel ist die Komplexität der Mechanismen der VOC-Oxidation beschrieben worden. Es bilden sich verschiedene Produkte, deren Verteilung auch noch NO-abhängig ist. Den Verbrauch an VOC über die Produkte zu bestimmen, bedeutet also die simultane Detektion einiger Substanzen, was den experimentellen Aufwand steigert.

Da die beiden naheliegenden Möglichkeiten zur Bestimmung des VOC-Verbrauchs schon im Vorfeld die ersten Probleme erkennen ließen, wurde nach einer neuen Methode gesucht, über die der Verbrauch einfacher zu bestimmen ist. Die Reaktionssysteme wurden daher auf einen

Parameter hin untersucht, der in einem bekannten Verhältnis zum VOC-Verbrauch steht und einfacher zu bestimmen ist. Ein solcher Parameter wird im folgenden beschrieben.

Alle durchgeführten Experimente nutzen das Hydroxyl-Radikal für den initialen Angriff an den VOC. Andere Moleküle, die für den initialen Angriff reaktiv genug sind, sind im Reaktionsgemisch nicht vorhanden und werden durch die Reaktionen des Mechanismus nur in Spuren erzeugt. Ist die Konzentration des Hydroxyl-Radikals über den Zeitverlauf bekannt, kann auf Δ VOC zurückgeschlossen werden. Das gilt immer dann, wenn das Hydroxyl-Radikal hauptsächlich mit dem VOC und nicht mit anderen Substanzen reagiert. Durch eine hohe Konzentration des VOCs kann diese Bedingung erfüllt werden.

In erster Näherung entspricht Δ VOC der initial erzeugten OH-Menge $[\text{OH}]_0$ aus der Photolyse. Die Experimente und Simulationen in Kapitel 5 zeigen aber eindeutig, dass beim Durchlaufen der Mechanismen weiteres Hydroxyl-Radikal gebildet wird. Die Konzentrations-Zeit-Profile von initial gebildetem und rückgebildetem Hydroxyl-Radikal überschneiden sich. Eine Trennung ist ohne weiteres nicht möglich.

Die Rückbildung des Hydroxyl-Radikals erhöht den Verbrauch an VOC und steigert die Bildung von Stickstoffdioxid. Beide Konzentrationen sind für die Bestimmung des NOCON-Faktors entscheidend. Zur Erfassung von initialem und rückgebildetem Hydroxyl-Radikal wird das Integral unter dem OH-Konzentrationsprofil verwendet, das mit dem in Kapitel 2.6 beschriebenen Nachweis aufgezeichnet wurde. Das Hydroxyl-Radikal kann mit diesem Nachweis mit hoher Zeitauflösung bzw. in geringer Konzentration detektiert werden. Der Fehler des OH-Integrals ergibt sich direkt aus der Genauigkeit mit der die Konzentrationsprofile bestimmt werden können.

Der Verbrauch an VOC wird durch die Multiplikation des Integrals mit der Geschwindigkeitskonstanten des OH-Angriffs an den VOC und der VOC-Konzentration erhalten. Die berechnete Größe stimmt mit dem Verbrauch an VOC sowohl in Zahlenwert als auch in der Dimension überein und wird im weiteren Verlauf als integrale OH-Menge bzw. integrale OH-Konzentration bezeichnet. Diese ist nicht mit dem Integral des OH-Profils zu verwechseln, das nur die Fläche unter dem Kurvenverlauf angibt.

Die Übereinstimmung zwischen Δ VOC und integraler OH-Menge kann durch die geeignete Umformung des Geschwindigkeitsgesetzes für den OH-Verbrauch bewiesen werden.

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{OH}} [\text{OH}] [\text{VOC}]_0 \quad (4.3)$$

Variablentrennung und Integration führt zu

$$[\text{OH}]_{\tau} = [\text{OH}]_0 \exp(-k_{\text{OH}} [\text{VOC}]_0 \tau) \quad (4.4)$$

Die Fläche F unter dem OH-Profil zwischen den Zeitpunkten 0 und t beträgt:

$$F = \int_0^t [\text{OH}]_{\tau} d\tau = [\text{OH}]_0 \int_0^t \exp(-k_{\text{OH}} [\text{VOC}]_0 \tau) d\tau \quad (4.5)$$

Umformen ergibt:

$$F = [\text{OH}]_0 \left\{ \frac{1}{-k_{\text{OH}} [\text{VOC}]_0} \exp(-k_{\text{OH}} [\text{VOC}]_0 \tau) \right\} \Big|_0^t \quad (4.6)$$

Für Reaktionszeiten ≥ 10 ms gilt:

$$F = [\text{OH}]_0 \left\{ \frac{1}{k_{\text{OH}} [\text{VOC}]_0} \right\} \quad (4.7)$$

Somit gilt für das integrale OH:

$$F \cdot k_{\text{OH}} \cdot [\text{VOC}]_0 = [\text{OH}]_0 \equiv \Delta [\text{VOC}] \quad (4.8)$$

In der Praxis wurde die Fläche F mithilfe des in Kapitel 4.4 beschriebenen Auswertemakros aufintegriert. Es mittelt über zwei Messpunkte des OH-Profils und multipliziert den erhaltenen Wert anschließend mit dem Zeitinkrement der Messung oder der Simulation, um die Fläche zu diesem Zeitpunkt zu erhalten. Die Flächen der einzelnen Zeitpunkte werden aufsummiert und ergeben so das OH-Integral für einen bestimmten Zeitbereich.

4.3 Überprüfung mittels simulierter Konzentrations-Zeit-Profile

Im vorangehenden Kapitel wurde die Übereinstimmung von ΔVOC und der integralen OH-Konzentration aus dem Geschwindigkeitszeitgesetz abgeleitet. Dabei wurde festgestellt, dass für die Verwendung der integralen OH-Menge zur Bestimmung des Verbrauchs an VOC die Reaktionsbedingungen so gewählt werden müssen, dass das Hydroxyl-Radikal hauptsächlich mit dem VOC abreagiert. Durch eine hohe VOC-Konzentration ist diese Voraussetzung kurz nach dem Photolysepuls auch erfüllt. Im Verlauf der Oxidation könnten aber Substanzen gebildet werden, die aufgrund einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit vermehrt mit dem Hydroxyl-Radikal reagieren und somit die Übereinstimmung zwischen integraler OH-Menge und ΔVOC beeinträchtigen. Darüber hinaus erfolgte die Herleitung aus dem Geschwindig-

keitszeitgesetz nicht exakt, sondern unter Zuhilfenahme von Näherungen.

Die Übereinstimmung wurde mit numerischen Simulationen überprüft, weil ΔVOC zur Zeit nicht direkt mit den Detektionssystemen der Apparatur bestimmt werden kann. In numerischen Simulationen können sämtliche zeitabhängigen Konzentrationen berechnet werden.

Vor der Verwendung von Simulationen muss überprüft werden, ob diese die realen Reaktionssysteme korrekt wiedergeben. Für die Simulationen wurden die Reaktionssysteme der Photooxidation von Wasserstoffperoxid und das der Propan-Oxidation benutzt.

Simulationen und Messungen der OH- und Stickstoffdioxid-Profile beider Reaktionssysteme zeigen in der Abb. 5.9 bis Abb. 5.11 bzw. Abb. 5.29 bis Abb. 5.31 der Kapitel 5.2.2 und 5.4.2 eine sehr gute Übereinstimmung. Aufgrund der Übereinstimmung ist davon auszugehen, dass die benutzten Mechanismen die ablaufenden Reaktionen ausreichend genau beschreiben.

Einzelheiten der Mechanismen finden sich im Anhang.

ΔVOC wurde in den Simulationen als imaginäres Molekül berechnet. Die Vorteile, den Verbrauch an VOC so zu bestimmen, sind im Kapitel 3.3 beschrieben. Die aus den Simulationen erhaltenen OH-Profile wurden integriert und das Integral mit der Geschwindigkeitskonstanten und der Konzentration der angegriffenen Substanz multipliziert, was nichts anderes als der zeitliche Verlauf der integralen OH-Konzentration ist. In den Abb. 4.1 und Abb. 4.2 wird die integrale OH-Menge mit $-\Delta \text{VOC}$ verglichen. Die Invertierung einer der beiden Größen ist erforderlich, da die integrale OH-Konzentration stets positiv und ΔVOC nach der allgemeinen Konvention stets negativ ist.

Das Hydroxyl-Radikal müsste aufgrund der herrschenden Konzentrationen und der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten in beiden Reaktionssystemen innerhalb weniger Milisekunden abreagiert sein. Der in den folgenden Abbildungen zu erkennende lange Verbrauch an VOC ist auf die Rezyklisierung des Hydroxyl-Radikals zurückzuführen. Dieser Vorgang wird in den Kapiteln der Ethan- und Propan-Oxidation, 5.3 und 5.4, noch ausführlicher erläutert.

Beide Abbildungen zeigen über den gesamten Zeitbereich die Übereinstimmung von integraler OH-Menge und Verbrauch an VOC. Dies eröffnet bei den verwendeten Reaktionsbedingungen eine experimentell einfach durchzuführende und genaue Bestimmung des Verbrauchs an VOC.

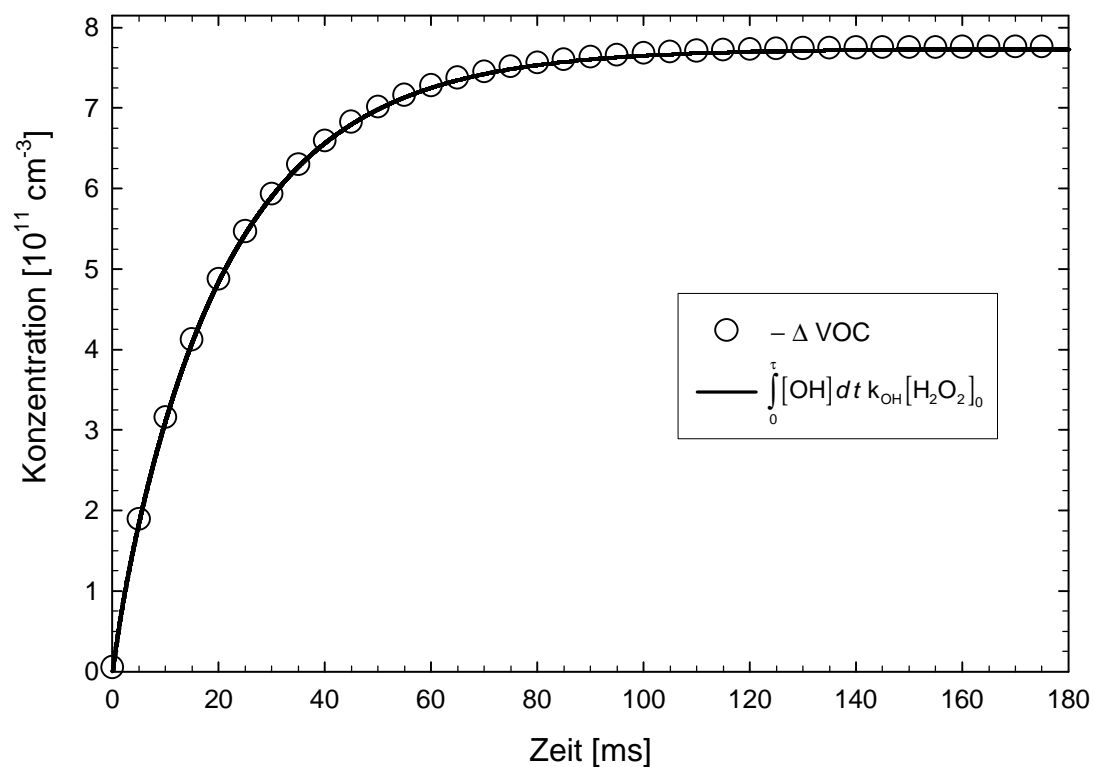


Abb. 4.1 ΔVOC und integrale OH-Menge aus der Simulationen der Photooxidation von H_2O_2 .

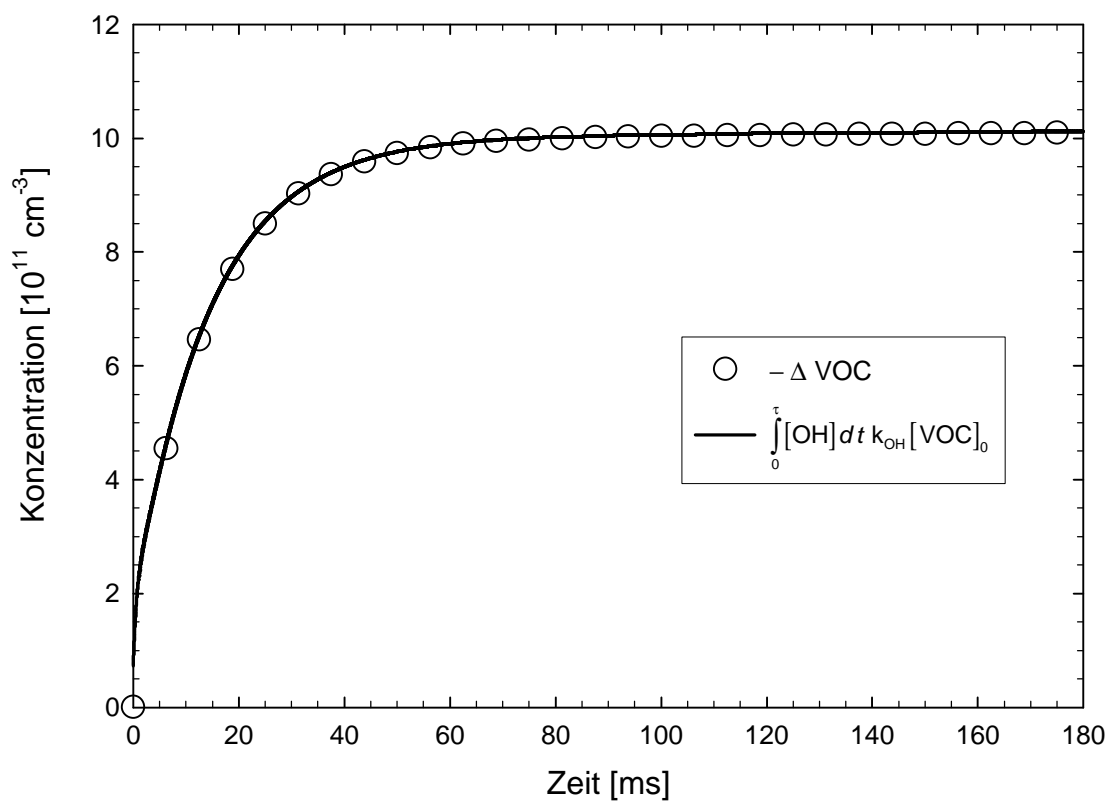


Abb. 4.2 ΔVOC und integrale OH-Menge aus der Simulationen der Photooxidation von Propan.

Deutlich wird in diesen Auftragungen auch, welche Fehler sich ergeben würden, wenn nur das Hydroxyl-Radikal aus der Photolyse und nicht die integrale OH-Menge benutzt werden würde. Das initial gebildete $[\text{OH}]_0$ beträgt für beide Simulationen etwa $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Der Verbrauch des Wasserstoffperoxids bzw. des Propans liegt für beide Systeme in der Größenordnung von 10^{12} cm^{-3} . $[\text{OH}]_0$ ist also für die Bestimmung des VOC-Verbrauchs um einen Faktor 10 zu klein.

4.4 Experimentelle Bestimmung

Die Rohdaten der Messungen werden, wie in Kapitel 2.7 beschrieben, in Konzentrations-Zeit-Profile umgerechnet. In diesem Zuge entfernt das Auswertemakro [Hoffmann, 2005] das zeitlich konstante Untergrund-Signal des Stickstoffdioxids, das bereits vor der eigentlichen Messung vorhanden ist. Hervorgerufen wird das Signal durch Stickstoffdioxid, das durch Dunkelprozesse [Atkinson, 2000; Rohrer et al., 2005] bzw. die Oxidation des VOCs und des Wasserstoffperoxids sowie durch die Photolyse von Salpetersäure gebildet wird. Dieser Offset muss abgezogen werden, weil dieses Stickstoffdioxid nicht durch das gemessene Hydroxyl-Radikal erzeugt wird und somit den NOCON-Faktor verfälschen würde.

Die so erhaltenen Profile des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxids müssen vor der Bestimmung der NOCON-Faktoren noch von reaktorspezifischen Einflüssen befreit werden. Die Konzentration des Hydroxyl-Radikals geht in den Messungen nicht auf Null zurück. In der Abb. 4.3 ist zu erkennen, dass nach dem Abreagieren des sekundären Hydroxyl-Radikals die Konzentration scheinbar auf niedrigem Niveau konstant wird. Es handelt sich hierbei um einen thermischen Effekt, der durch den Photolyse-Laser in den White-Spiegeln des OH-Nachweises ausgelöst wird. Durch eine geringe Absorption des Photolyse-Lasers in den White-Spiegeln, dejustieren sich diese leicht und es erreicht etwas weniger Laserlicht die Signaldiode, wodurch eine geringe OH-Konzentration vorgetäuscht wird.

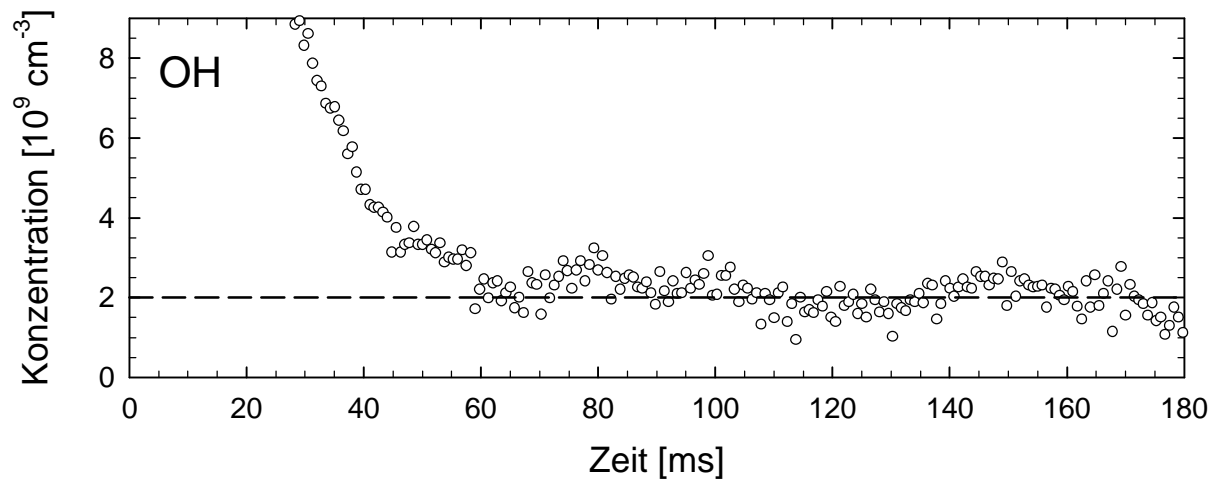


Abb. 4.3 Beispielhaftes Profil für den Verlauf des Hydroxyl-Radikals nach dem Abreagieren des sekundären OH. Die eingezeichnete Linie entspricht einer konstanten Konzentration von $2.0 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

Ist im Reaktor nur Sauerstoff vorhanden, der deutlich weniger photolysiert wird als das Wasserstoffperoxid, kann der Einfluss des Spiegeleffekts beobachtet werden. Eine Messung unter diesen Bedingungen ist in der folgenden Abbildung gezeigt:

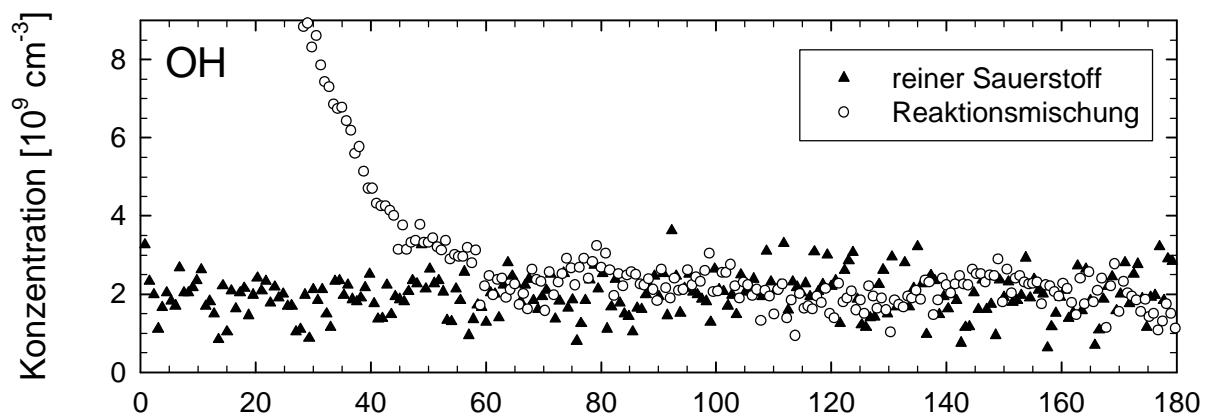


Abb. 4.4 OH-Profile der Experimente mit reinem Sauerstoff und der Reaktionsmischung. Der durch den Spiegel verursachte Offset ist identisch mit der konstanten OH-Konzentration.

Zu beachten ist bei den Profilen, dass an der Nachweisgrenze des OH-Nachweises, 10^9 cm^{-3} , gearbeitet wird. Die Profile sind also dementsprechend verrauscht.

Obwohl die durch den Spiegeleffekt vorgetäuschte OH-Konzentration im Vergleich zu der Konzentration aus der Photolyse wesentlich kleiner ist, können durch die geringe Konzentration große Fehler für den NOCON-Faktor entstehen. Zu erklären ist das mit der Integration des OH-Profiles, die kleine aber langandauernde Konzentrationen oder Abweichungen

aufsummiert und diese so einen großen Einfluss bekommen. Am deutlichsten wird das in den Messungen mit hohen NO-Konzentrationen, weil bei diesen Bedingungen die OH-Rückbildung besonders schnell abgeschlossen ist und über das vorgetäuschte Hydroxyl-Radikal besonders lange integriert werden kann. In der folgenden Auftragung ist ein Experiment der Propan-Oxidation mit einer hohen NO-Konzentration abgebildet.

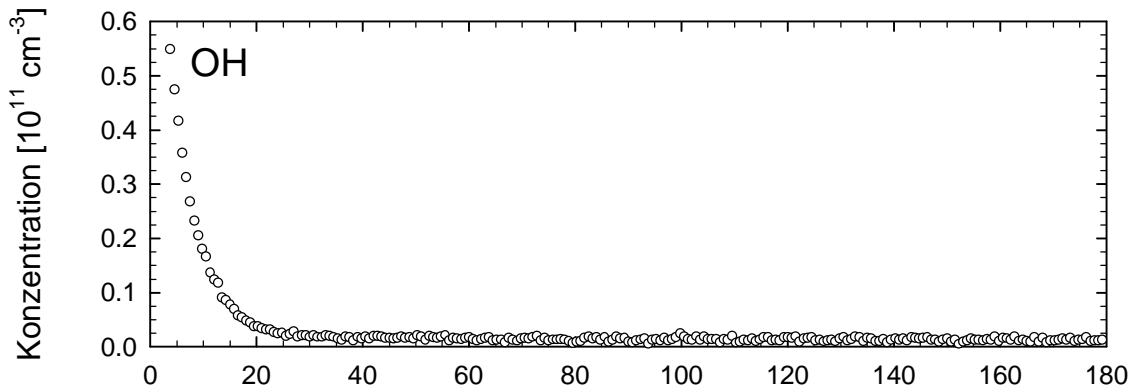


Abb. 4.5 OH-Profil der Propan-Oxidation in Gegenwart von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ NO.

Die OH-Konzentration in der Grafik fällt vom Beginn her sehr schnell ab und erreicht bei etwa 30 ms die Nachweisgrenze. Danach wird bei einer Integration nur noch vorgetäushtes Hydroxyl-Radikal erfasst. Um das zu verhindern, muss die scheinbare OH-Konzentration des Spiegeleffekts berücksichtigt werden. Es kann leider kein konstanter Wert subtrahiert werden, weil der Spiegeleffekt von der Energie des Photolyse-Lasers abhängig ist. Daher musste der zu berücksichtigende Offset für jede Messung neu bestimmt werden.

Der sich mit Offset ergebende Fehler für das OH-Integral, wird deutlich, wenn die OH-Menge des Offsets mit der tatsächlichen Menge verglichen wird. Dazu müssen beide Integrale in die integrale OH-Menge umgerechnet werden, wodurch Konzentrationen erhalten werden. Unter Berücksichtigung des Offsets wird in dem oben gezeigten Experiment eine Konzentration von $6.61 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ gebildet. Der Offset mit einer Konzentration von $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ täuscht eine Konzentration von $3.76 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ vor, was größer ist als die Hälfte der tatsächlich erzeugten Konzentration an Hydroxyl-Radikal.

Darüber hinaus muss die Integration abgebrochen werden, wenn die Nachweisgrenze erreicht worden ist, damit nicht das Rauschen aufintegriert wird. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich die Konzentrations-Zeit-Profile des Hydroxyl-Radikals in Abhängigkeit der benutzten NO-Konzentration verändern. In der folgenden Abbildung sind Experimente für verschiedene NO-Konzentrationen der Propan-Oxidation gezeigt.

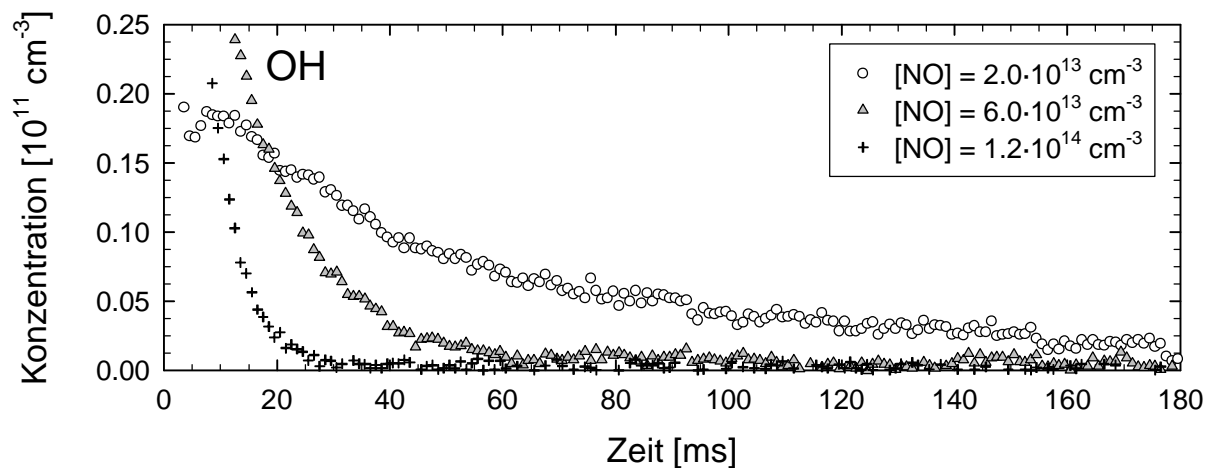


Abb. 4.6 Ausschnittsvergrößerung der OH-Profile bei verschiedenen NO-Konzentrationen.

Das OH-Integral darf daher erst zu den in Tabelle 4.1 angegebenen Zeiten abgebrochen werden, um die Menge des Hydroxyl-Radikals aus der Photolyse und der Rückbildung richtig zu erfassen.

Tabelle 4.1 Integrationszeiten für die Photooxidation von Propan bei unterschiedlichen NO-Konzentrationen.

NO-Konzentration [cm^{-3}]	Abbruchzeit [ms]
$2.0 \cdot 10^{13}$	180
$6.0 \cdot 10^{13}$	70
$1.2 \cdot 10^{14}$	30

Die NOCON-Faktoren werden unter Berücksichtigung des abzubrechenden OH-Integrals in der folgenden Weise bestimmt. Vor dem Abbruchzeitpunkt wird die Fläche unter dem OH-Profil bis zum ausgewählten Zeitpunkt integriert und daraus die integrale OH-Menge berechnet. Die Stickstoffdioxid-Konzentration zu dem gewählten Zeitpunkt wird durch die erhaltene integrale OH-Menge dividiert und so der NOCON-Faktor erhalten.

Nach dem Abbruch des OH-Integrals werden die NOCON-Faktoren berechnet, indem die Stickstoffdioxid-Konzentration zu dem Zeitpunkt, an dem der NOCON-Faktor bestimmt werden soll, durch die integrale OH-Menge, die bis zum Abbruch des Integrals erhalten wurde, dividiert wird. Es wird also die integrale OH-Menge mit einer Stickstoffdioxid-Konzentration verrechnet, die zum Teil erst wesentlich später gemessen wird. Die NOCON-Faktoren können in dieser Art berechnet werden, weil nur das Hydroxyl-Radikal den VOC-

Verbrauch bestimmt. Auch nach der Abreaktion des Hydroxyl-Radikals muss eine Erhöhung der Stickstoffdioxid-Konzentration für den NOCON-Faktor berücksichtigt werden, weil zwischen der Abreaktion und der Stickstoffdioxid-Bildung eine Zeitverzögerung liegt. Diese Zeitverzögerung wird durch die Produktstudien in den Kapiteln 5.3.5, 5.4.5 und 5.5.5 belegt und geht auf die Reaktionen zurück, die zwischen der Abreaktion des Hydroxyl-Radikal und der Bildung des Stickstoffdioxids ablaufen müssen.

Wie schon zu Anfang erwähnt, ist nicht nur das OH-Profil, sondern auch das Stickstoffdioxid-Profil mit einer Störung behaftet. Wie in Abb. 4.7 gezeigt, fällt die Konzentration stetig ab. Dieser Abfall kann nicht mit Abbaureaktionen des Mechanismus erklärt werden. Erst Photolyseexperimente von HNO_3 zeigten, dass es sich hier um die Diffusion des Stickstoffdioxids aus dem Nachweisvolumen heraus handelt. Eine genaue Analyse der Photolyseexperimente wird in Kapitel 5.1.1 vorgenommen.

Die Diffusion ist eine spezielle Eigenschaft des Reaktors, die bei einer Verwendung der experimentellen Daten für atmosphärische Fragestellungen entfernt werden muss.

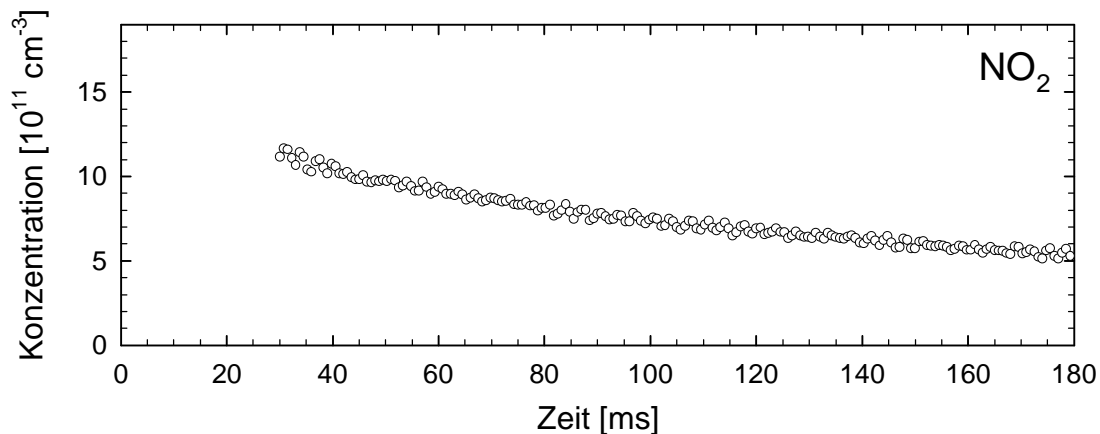


Abb. 4.7 NO_2 -Profil der Photooxidation von Propan in Gegenwart von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$.

Diffusion kann die Konzentrationsprofile als ein Abbau nach erster Ordnung beeinflussen. Mathematisch wird dieser Abbau mit der folgenden Formel beschrieben:

$$[\text{NO}_2]_t = [\text{NO}_2]_0 \exp(-k_{\text{Abbau}} t) \quad (4.9)$$

Darin ist k_{Abbau} die Geschwindigkeitskonstante für den Abbau, $[\text{NO}_2]_t$ und $[\text{NO}_2]_0$ die Konzentration zur Zeit t bzw. die Startkonzentration. Für die Korrektur der Stickstoffdioxid-Profile wird eine Konzentration zum Zeitpunkt t gesucht. Bei dieser handelt es sich aber nicht um $[\text{NO}_2]_t$. Es wird die Konzentration benötigt, bevor die Diffusion einsetzte. Diese Konzentration entspricht in der Gleichung 4.9 $[\text{NO}_2]_0$.

In den durchgeführten Experimenten wird $[\text{NO}_2]_0$ mit $[\text{NO}_2]_{\text{real}}$ bezeichnet, weil dies die tatsächliche Konzentration ist, die ohne Diffusion gemessen würde. Die gemessene Konzentration wird mit $[\text{NO}_2]_{\text{mess}}$ bezeichnet. Sie entspricht $[\text{NO}_2]_t$, weil sie bereits durch die Diffusion verkleinert wurde. Zusammen mit dem Wert für die NO_2 -Diffusion aus Kapitel 5.1.1 und einer Umformung ändert sich Gleichung 4.9 in:

$$[\text{NO}_2]_{\text{real}} = [\text{NO}_2]_{\text{mess}} / \exp(-4t) \quad (4.10)$$

Vor der Berechnung der NOCON-Faktoren wurden die Stickstoffdioxid-Profile über diese Formel korrigiert.

Anschaulich wird die Korrektur, wenn für jeden Punkt des Profils die Konzentration mit der Gleichung umgerechnet wird. Für das Profil in Abb. 4.7 ergibt sich folgender neuer Verlauf:

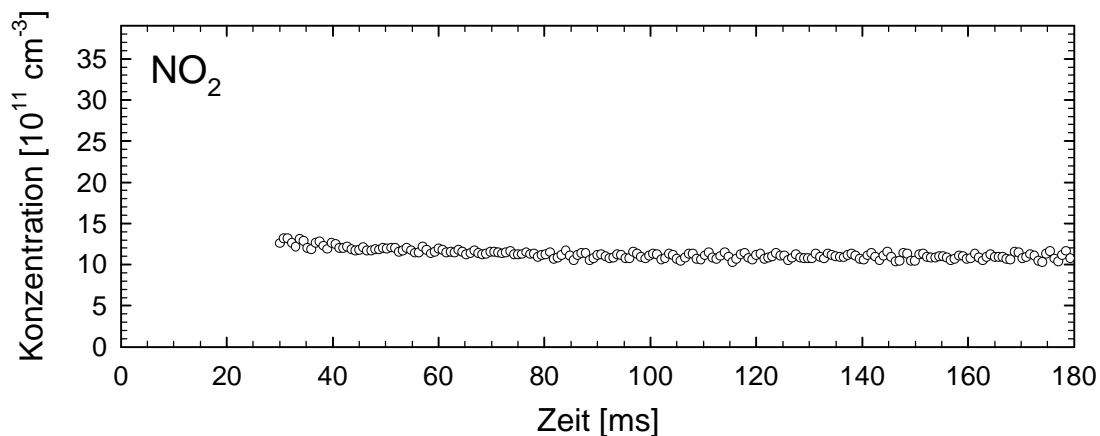


Abb. 4.8 Korrigiertes NO_2 -Zeitprofil aus Abb. 4.7.

In der Abbildung ist gut zu erkennen, dass die Diffusion beseitigt wurde. Inwieweit die Korrektur in der Lage ist, auch für andere NO -Konzentrationen und andere Reaktionssysteme die gemessenen Profile von der Diffusion zu befreien, wird in Kapitel 5 ausführlich diskutiert.

Die NOCON-Faktoren wurden aus den Messungen mithilfe eines selbstgeschriebenen Makros bestimmt. Das Makro wurde in der Sprache des Programms zur Visualisierung der Konzentrations-Zeit-Profile (Sigma Plot 8.0, SPSS Inc.) geschrieben und findet sich im Anhang 7.2. Dieses Makro übernimmt außer der Korrektur des Spiegeleffekts alle nötigen Berechnungen, die zur Ermittlung der NOCON-Faktoren nötig sind. Dazu benötigt das Makro die VOC-Konzentration, die Geschwindigkeitskonstante für den Angriff des Hydroxyl-Radikals an den VOC (k_{OH}), die Geschwindigkeitskonstante der Stickstoffdioxid-Diffusion, die Zeitpunkte, zu denen das OH-Integral abgebrochen werden soll, und die, zu denen der

NOCON-Faktor bestimmt werden soll.

VOC-Konzentration und die zugehörige Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal werden, wie in Gleichung 4.8 angegeben, für die Berechnung der integralen OH-Menge benötigt.

Wird ein Wert für die Diffusion des Stickstoffdioxids angegeben, berichtigt das Makro die Profile über die Gleichung 4.10. Durch das Nullsetzen der Diffusion kann die Korrektur umgangen werden.

Wird das Makro gestartet, berechnet es zuerst das richtige Zeitinkrement. Durch eine Anlaufverzögerung des Oszilloskops beginnt die aufgezeichnete Messung mit einem von Null verschiedenen Wert, der auf die folgenden Zeitwerte addiert wird. Der zweite Zeitwert gibt also nicht das Zeitinkrement, sondern das Zeitinkrement plus Startwert an. Für die sich anschließende Integration ist das Zeitinkrement von entscheidender Bedeutung, weil sonst die Fläche unter dem OH-Konzentrationsprofil falsch berechnet wird.

Zu den Zeitpunkten, an denen der NOCON-Faktor berechnet werden soll, wird jeweils über 10 Messpunkte des Stickstoffdioxid-Profiles gemittelt, um mögliches Rauschen und Störungen zu verkleinern. Diese Konzentrationen werden durch die integrale OH-Menge dividiert, die das Makro unter Berücksichtigung der Abbruchzeiten ermittelt hat. Die NOCON-Faktoren werden durch das Makro in Form einer Tabelle ausgegeben. Auch die zur Berechnung der NOCON-Faktoren erforderlichen Größen werden mit in die Tabelle geschrieben, damit die Auswertung zu einem späteren Zeitpunkt leichter nachvollzogen werden kann.

5 Ergebnisse und Diskussion

Bevor die Photooxidationen von VOCs untersucht werden konnten, musste der benutzte Strömungsrohrreaktor auf seine Eignung bezüglich der durchgeführten Experimente überprüft werden. Nach diesen Vorexperimenten wurden die eigentlichen Reaktionssysteme untersucht. Begonnen wurde mit der einfachen Photooxidation von Wasserstoffperoxid. Im Verlauf der Arbeit wurden immer komplexere Reaktionssysteme untersucht, die schließlich in der Photooxidation von Toluol mündeten.

Sämtliche untersuchten Reaktionssysteme wurden zusätzlich zu den Experimenten numerisch simuliert. Die dafür erforderlichen Mechanismen sind im Anhang detailliert beschrieben. Die sich aus den Mechanismen ergebenden Differentialgleichungen wurden durch das Programm GEPASI gelöst, dessen Eigenschaften und Handhabung im Kapitel 3.2 und 3.3 ausführlich erläutert worden sind.

Im folgenden Unterkapitel wird zuerst beschrieben, wie der Reaktor auf mögliche Strömungseffekte hin untersucht wurde, die die Experimente beeinflussen können. Es sind tatsächlich Abweichungen von den erwarteten Profilen gefunden worden, die berücksichtigt werden mussten. Aufgrund dieser Abweichungen ist auch der Absorptionsquerschnitt für die OH-Linie neu bestimmt worden, wie in Kapitel 5.1.2 erläutert wird.

Anschließend wird in Kapitel 5.2 das einfachste Reaktionssystem beschrieben, das zur Rückbildung des Hydroxyl-Radikals, verbunden mit der Produktion von Stickstoffdioxid, in der Lage ist. Es handelt sich um die Photooxidation von Wasserstoffperoxid. Anhand dieses Systems konnte auch der Einfluss der LIF-Anregungsleistung des Stickstoffdioxid-Nachweises bestimmt werden.

In den Kapiteln 5.3 und 5.4 werden die Ergebnisse zur Photooxidation von Ethan bzw. Propan vorgestellt. Dazu gehört die Bestimmung der NOCON-Faktoren, die Kompensation für die Stickstoffdioxid-Diffusion und die getrennte Simulation der einzelnen Radikalzyklen. Die Photooxidation von Methanol wird in Kapitel 5.5 hinsichtlich der gleichen Fragestellungen wie die Ethan- und Propan-Oxidation untersucht. Zusätzlich wurde in diesem Reaktionssystem versucht, die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion zu bestimmen, deren Größe darüber entscheidet, ob ein kompletter Reaktionszweig durchlaufen wird oder nicht.

Abschließend wurde die Photooxidation von Toluol untersucht. Die Aufklärung des Mechanismus dieser Substanz ist Gegenstand der aktuellen Forschung [Atkinson *et al.*, 2003; Wagner *et al.*, 2003]. Die hier durchgeführten Messungen können dazu dienen, den Mechanismus weiter aufzuklären.

5.1 Quantifizierung von OH-Absorption und diffusivem Verlust

Der in dieser Arbeit verwendete Reaktor wurde schon zur Untersuchung anderer Fragestellungen benutzt [Hein, 1999; Hoffmann, 1991]. In diesen Arbeiten ist die Eignung des Reaktors für die darin durchgeführten Experimente nachgewiesen worden. Die Untersuchungen der OH-initiierten Photooxidation von VOCs benötigen aber eine wesentlich längere Zeit, bis die Reaktionen abgeklungen sind, als die zuvor erwähnten Arbeiten. Die Profile in dieser Arbeit wurden daher um einen Faktor 18 länger aufgezeichnet.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, den Reaktor erneut auf Strömungseffekte, wie zum Beispiel die Diffusion oder Turbulenzen, zu untersuchen. Überprüft wurde der Reaktor auf derartige Effekte durch die Photolyse von HNO_3 . Als Produkte der Photolyse bei 248 nm werden mit einer Quantenausbeute ≈ 1 [Sander *et al.*, 2003] das Hydroxyl-Radikal und Stickstoffdioxid erhalten.



Stickstoffdioxid sollte unter den Bedingungen des Experiments nicht abreagieren. Das entstandene Hydroxyl-Radikal sollte mit HNO_3 und nicht mit dem Stickstoffdioxid reagieren, weil die Säure in einer weit höheren Konzentration vorliegt. Weitere Moleküle, die zu einer Reaktion mit dem Stickstoffdioxid in der Lage wären, werden nach dem Mechanismus im Anhang entweder nicht oder nur in sehr geringer Konzentration gebildet.

Ohne störende Einflüsse müsste sich ein Profil ergeben, dessen Konzentration über den gesamten Beobachtungszeitraum konstant bleibt. In Abb. 5.1 sind die experimentellen Profile zu Beginn der Arbeit mit Kreisen eingezeichnet. Es zeigt sich eine Art „Buckel“ und ein Abfall zu langen Zeiten. Der „Buckel“ trat unabhängig von der Gasmischung im Reaktor auf. Vor der Messung musste aber Stickstoffdioxid durch den Reaktor geströmt sein. Evakuieren des Reaktors für einige Stunden ließ die Störung verschwinden. Den Reaktor vor jeder Messung stundenlang zu evakuieren, ist jedoch nicht praktikabel. Es musste also eine andere Möglichkeit zur Eliminierung der Störung gefunden werden. Auffällig war auch die Abhängigkeit des „Buckels“ von der Einkopplung des Photolyse-Lasers. Traf ein größerer Anteil des Laserpulses die Reaktorwand, wurde die Störung stärker.

Zum Auftreten der Störung musste also die Reaktorwand mit Stickstoffdioxid belegt sein und durch den Excimerlaser belichtet werden. Es kann daher vermutet werden, dass durch den Laserpuls des Excimerlasers Stickstoffdioxid von der Wand desorbiert wurde und in das Volumen des Stickstoffdioxid-Nachweises gelangte.

Die Messungen von *Hein* [1999] wurden mit Blenden in der langen Achse des Reaktors durchgeführt. Diese waren erforderlich, weil in der erwähnten Arbeit die Reaktionen der Photooxidation wesentlich schneller abgeklungen waren. Zurückzuführen ist dies auf die höhere Reaktivität der zur Initiierung benutzten Chlor-Atome. Durch die Blenden wurde das Streulicht des Photolyse-Lasers vermindert und somit die Totzeit für den Stickstoffdioxid-Nachweis auf etwa 1 ms verkleinert, was die Messung bei kürzeren Zeiten ermöglichte. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist aber die Konzentration des Stickstoffdioxids zu längeren Zeiten die entscheidende Messgröße. Die Blenden konnten also entfernt werden. Das Stickstoffdioxid-Profil ohne Blenden in der langen Achse des Reaktors zeigt die folgende Grafik.

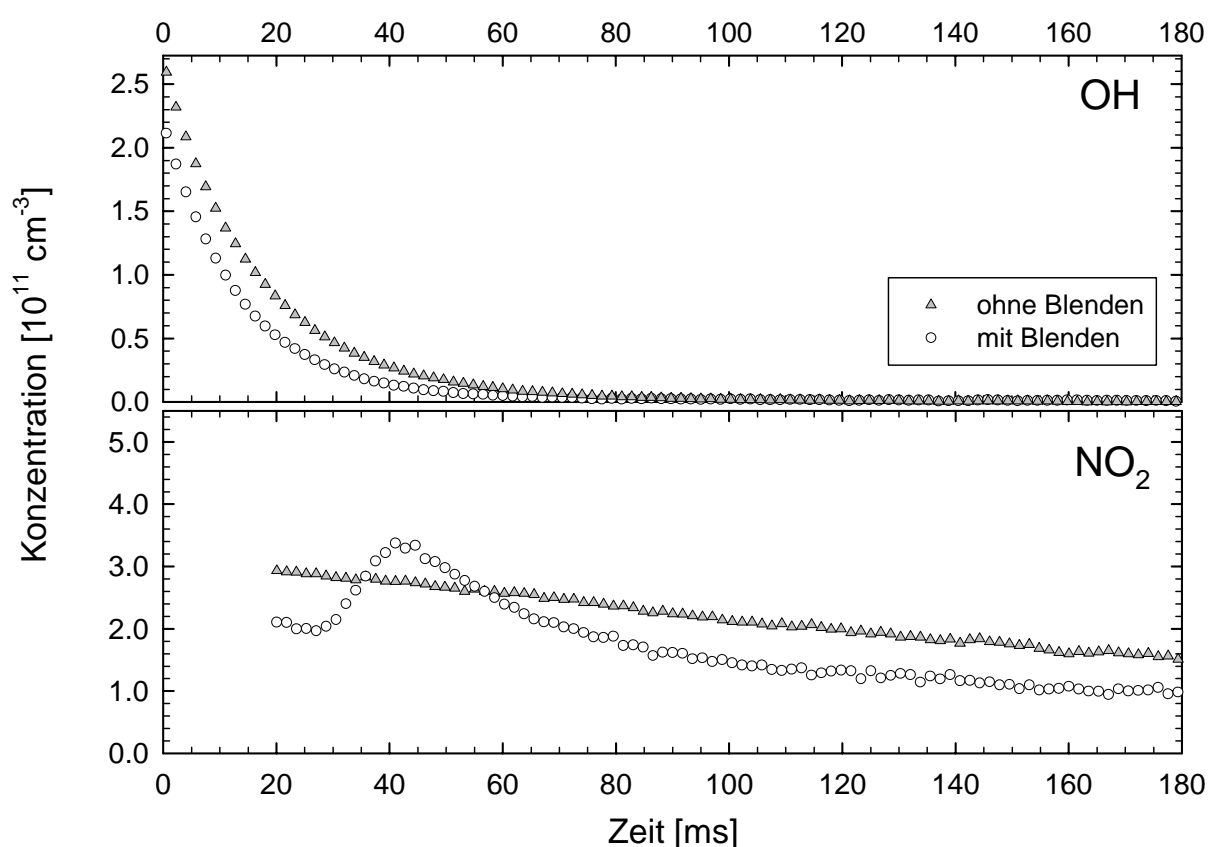


Abb. 5.1 HNO₃-Photolyse bei 248 nm mit und ohne Blenden in der langen Achse. Siehe Text für weitere Erläuterungen.

Beide Messungen unterscheiden sich zunächst einmal in der photolysierten Menge an HNO₃. Für das Experiment ohne Blenden wurde eine höhere HNO₃-Konzentration verwendet, weil eine höhere Konzentration vermutlich zu einem größeren „Buckel“ geführt hätte. Die Empfindlichkeit auf die Störung wird also durch die größere Konzentration erhöht. Durch das Entfernen der Blenden ist die Störung vollständig verschwunden, und es ist nur

noch ein gleichmäßiger diffusiver Abfall zu erkennen.

Abschließend kann aber nicht geklärt werden, ob tatsächlich adsorbiertes Stickstoffdioxid durch den Laserpuls von der Reaktorwand desorbiert wird. Stickstoffdioxid könnte auch auf die Wand diffundieren und dort in einer heterogenen Reaktion mit Wasser zu Salpetersäure und salpetriger Säure (HONO) reagieren [Atkinson, 2000; Rohrer *et al.*, 2005]. Die salpetrige Säure desorbiert in der Regel von den Wänden, Salpetersäure bleibt aber auf der Wand haften. Trifft nun der Laserpuls die Wand, wird die Salpetersäure auf der Wand dissoziiert. Stickstoffdioxid und Hydroxyl-Radikale werden in den Gasraum und somit auch in das Volumen des Stickstoffdioxid-Nachweises gebracht. Beide Prozesse könnten also für die Störung verantwortlich sein.

5.1.1 Bestimmung der NO₂- und OH-Diffusion

In diesem Kapitel werden zuerst die Untersuchungen zur Quantifizierung der Stickstoffdioxid-Diffusion beschrieben. Die Bestimmung der OH-Diffusion erfolgt im Anschluss daran, weil diese Diffusion aufgrund der hohen Reaktivität des Hydroxyl-Radikals schwieriger zu bestimmen ist.

Ein Abfall der Stickstoffdioxid-Konzentration über den beobachteten Zeitbereich wurde bereits im vorherigen Kapitel festgestellt. Dazu wurde Stickstoffdioxid photolytisch erzeugt und das zeitliche Verhalten der erzeugten Stickstoffdioxid-Konzentration unter Bedingungen, in denen Stickstoffdioxid nahezu inert ist, aufgezeichnet.

Der Abfall des Stickstoffdioxids stört die Auswertung hinsichtlich des NOCON-Faktors, weil der Messung die tatsächlich erzeugte Menge an Stickstoffdioxid nicht direkt entnommen werden kann. Durch Veränderungen des experimentellen Aufbaus wurde versucht, den Abfall zu beseitigen. So wurden die Durchgänge des zur Vergrößerung des Nachweisvolumens benutzten Spiegelsystems nach White [1942] verringert. Ausgetestet wurde auch, ob sich eine Verbesserung ergibt, wenn der Anregungslaserstrahl durch die lange Achse des Reaktors läuft. Alle Versuche, den Stickstoffdioxid-Abfall zu beseitigen oder wenigstens zu verringern, waren jedoch erfolglos.

Da der Abfall der Stickstoffdioxid-Konzentration nicht beseitigt werden konnte, musste eine Möglichkeit gefunden werden, seinen Einfluss auf die Experimente durch mathematische Verfahren zu entfernen oder wenigstens zu verringern. Wenn eine Diffusion erster Ordnung für den Abfall verantwortlich ist, sollte eine Auftragung des natürlichen Logarithmus der

Konzentration gegen die Zeit eine Gerade ergeben. Die beschriebene Auftragung eines Stickstoffdioxid-Profils ist in der Abb. 5.2 gezeigt.

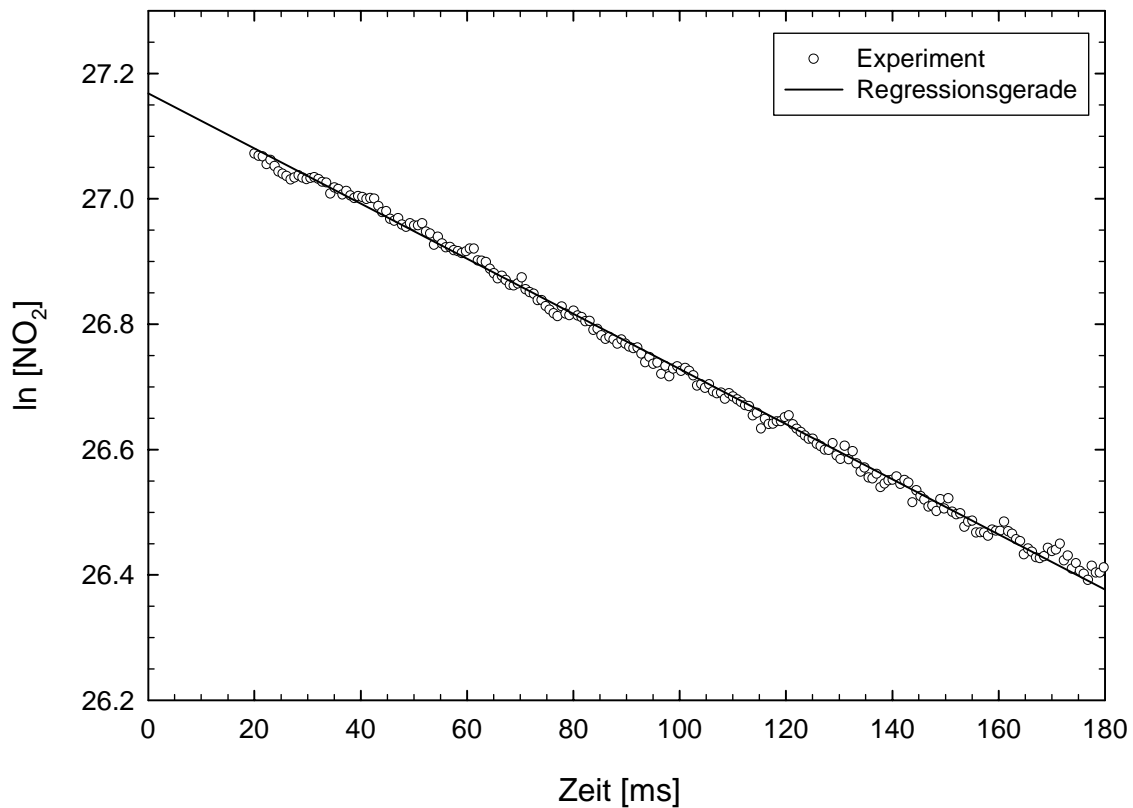


Abb. 5.2 Auftragung zur Bestimmung der Stickstoffdioxid-Diffusion. Die lineare Regression berücksichtigt nur die Werte von 30 bis 180 ms.

Abgesehen von dem Streulicht zu Anfang der Messung liegt also eine Diffusion oder ein anderer Prozess vor, der die Stickstoffdioxid-Konzentration nach erster Ordnung verringert. Die lineare Regression der auftragenen Werte von 30 bis 180 ms ergab für den Abfall der Regressionsgeraden und damit auch für die Diffusionskonstante 4.4 s^{-1} .

Da die beobachtete Diffusion abhängig von Konzentrationsgradienten ist, wurden Experimente durchgeführt, die klären sollten, ob eine Abhängigkeit von der photolytisch erzeugten Stickstoffdioxid-Konzentration vorhanden ist. Dazu wurde die HNO_3 -Menge im Reaktor variiert, um Stickstoffdioxid über einen weiten Konzentrationsbereich im Reaktor zu erzeugen. Das Ergebnis aus zwei Messreihen ist in der Abb. 5.3 dargestellt.

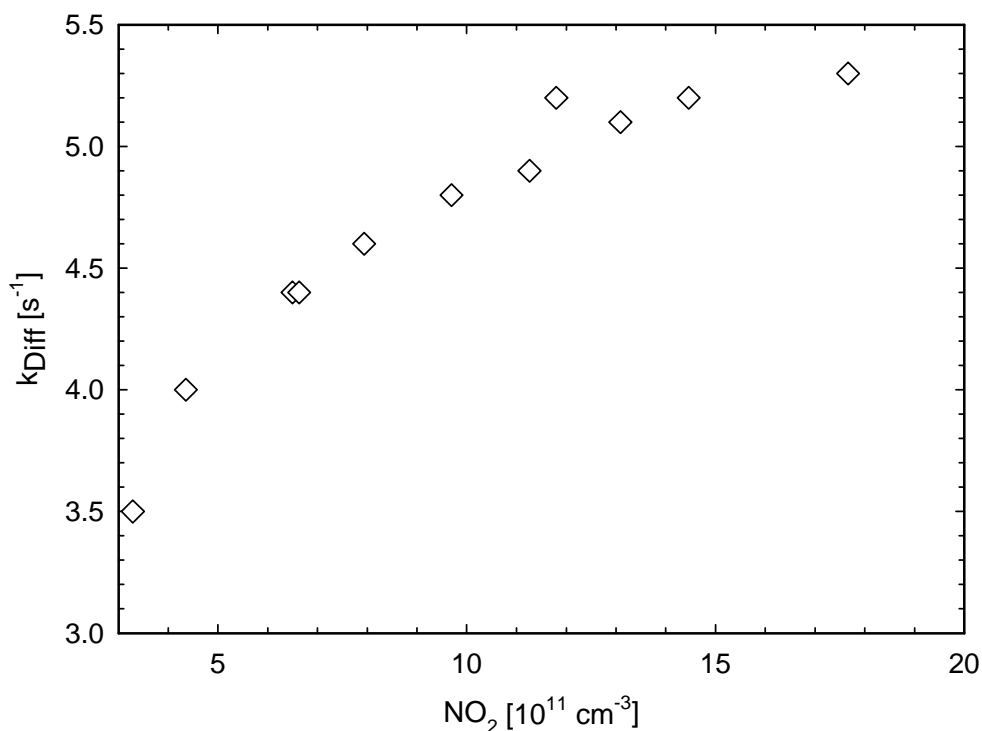


Abb. 5.3 Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten von der photolytisch erzeugten NO_2 -Menge.

In der Auftragung wird deutlich, dass die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante von der Menge des photolytisch erzeugten Stickstoffdioxids abhängig ist.

Für die Simulationen der Photooxidation von VOCs wurden zuerst Werte von etwa 5 s^{-1} für die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante benutzt. Nach Abb. 5.3 ergibt sich eine Diffusion mit dieser Geschwindigkeitskonstanten, wenn durch die Photolyse etwa $1.7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ Stickstoffdioxid erzeugt wird. Da diese Menge an Stickstoffdioxid in etwa auch bei den Experimenten des OH-initiierten VOC-Abbaus erhalten wurde, erschien dieser Wert geeignet, um damit in den Simulationen die Stickstoffdioxid-Diffusion zu berücksichtigen.

Da sich die Diffusion in den Experimenten mit HNO_3 von der in den Untersuchungen zum Abbau von VOCs unterscheiden könnte, wurde der VOC-Abbau mit der Stickstoffdioxid-Diffusion der HNO_3 -Photolyse simuliert und das Ergebnis mit den experimentellen Profilen verglichen. Die Experimente mit einer hohen NO-Konzentration sind für den Vergleich besonders geeignet, da dabei die Stickstoffdioxid-Bildung schnell beendet ist und somit die reine Diffusion über einen großen Zeitbereich zu beobachten ist. Der Vergleich mit den untersuchten Reaktionssystemen ergab in allen Systemen eine Änderung der Diffusionskonstanten auf 4 s^{-1} , um eine Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Profilen zu erhalten.

Die Bestimmung der Diffusion des Hydroxyl-Radikals gestaltet sich aufgrund der hohen Reaktivität dieses Radikals schwieriger als beim Stickstoffdioxid.

Da die OH-Diffusion durch die Abreaktion mit der Vorläufersubstanz des Hydroxyl-Radikals überlagert wird, wird die Diffusion von hochreaktiven Substanzen in der Regel über die Geschwindigkeit der Abreaktion bei verschiedenen Vorläufer-Konzentrationen bestimmt. Diese Konzentrationen müssen so gewählt werden, dass sie durch den Angriff des Hydroxyl-Radikals nicht merklich verändert werden. Eine Auftragung der ermittelten Geschwindigkeiten gegen die Konzentration liefert eine Gerade, deren Achsenabschnitt die Diffusion beinhaltet. Leider beinhaltet der Achsenabschnitt nicht nur die Diffusion, sondern alle Verluste des Hydroxyl-Radikals ausgenommen den Verbrauch mit der Vorläufersubstanz. Beiträge zum Verlust des Hydroxyl-Radikals liefert zum Beispiel auch die Reaktion mit Verunreinigungen.

Mit den hier verwendeten Vorläufersubstanzen ist eine Bestimmung der OH-Diffusion über das beschriebene Verfahren nicht möglich. Die Ermittlung der Diffusion über die Variation der Vorläufermenge erfordert die Kenntnis ihrer genauen Konzentration. Die HNO_3 kann sich an den Oberflächen des Massendurchflussreglers und der Zuleitung in den Reaktor in erheblichem Maße zersetzen und wurde daher, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, über die Geschwindigkeit des OH-Abbaus bestimmt. Diese Methode ermöglicht eine genaue Konzentrationsbestimmung im Reaktor.

Wird die Geschwindigkeit des OH-Verbrauchs zur Konzentrationsbestimmung verwendet, sind die Verbrauchsgeschwindigkeit und die Konzentration voneinander abhängig. Eine Auftragung der beiden Größen gegeneinander erbringt keine neuen Informationen. Die Diffusion des Hydroxyl-Radikals musste auf eine andere Art bestimmt werden.

Analog zur Stickstoffdioxid-Diffusion wurde auch die OH-Diffusion bestimmt. Dazu wurden experimentelle Profile mit simulierten Profilen verglichen. Die OH-Diffusion der Simulation wurde solange variiert, bis eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation gefunden wurde. Im Gegensatz zur Stickstoffdioxid-Diffusion musste nicht nur ein Profil, sondern sowohl das OH- als auch das Stickstoffdioxid-Profil zur Übereinstimmung gebracht werden, weil bereits kleine Änderungen der OH-Konzentration die gebildete Menge an Stickstoffdioxid beeinflussen.

Die Simulationen des HNO_3 -Reaktionssystems werden in Kapitel 5.1.3 ausführlich erläutert. Aus den Simulationen geht hervor, dass zur optimalen Anpassung von OH- und Stickstoffdioxid-Profil eine OH-Diffusion von 10 s^{-1} erforderlich ist. Dieser Wert unterscheidet sich erheblich von dem der Stickstoffdioxid-Diffusion. Prinzipiell können sich schon aus der

Anordnung der beiden Nachweise unterschiedlich große Diffusionskonstanten für die beiden Substanzen ergeben.

Entscheidend für den Unterschied ist jedoch, dass es sich bei der Diffusionsgeschwindigkeit um eine molekülspezifische Eigenschaft handelt. Mithilfe der kinetischen Gastheorie kann gezeigt werden, dass der Diffusionskoeffizienten D für ein ideales Gas proportional zu der mittleren freien Weglänge λ und der mittleren Molekülgeschwindigkeit \bar{c} ist:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{c} \quad (5.1)$$

Einsetzen der Beziehungen für λ und \bar{c} und Berücksichtigung der konstanten Temperatur und des konstanten Drucks der Untersuchungen führt zu einer Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Masse m und des Stoßquerschnitts σ des jeweiligen Moleküls:

$$D \propto \frac{1}{\sigma \sqrt{m}} \quad (5.2)$$

Da sowohl der Stoßquerschnitt als auch die Masse des Hydroxyl-Radikals kleiner sind als beim Stickstoffdioxid, muss sich für das Hydroxyl-Radikal eine größere Diffusionsgeschwindigkeitskonstante ergeben.

Zusätzlich können Reaktionen mit Verunreinigungen zu der bestimmten OH-Diffusionskonstanten beitragen. Als Verunreinigungen kommen die salpetrige Säure (HONO), die durch heterogene Prozesse gebildet wird [Rohrer *et al.*, 2005], und eine Verunreinigung des als Badgas benutzten Sauerstoffs in Betracht. Aufgrund der hohen Konzentration des Sauerstoffs reicht eine Verunreinigung von 10 ppm bereits aus, damit eine Substanz, die mit mittlerer Geschwindigkeit ($1.1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) mit dem Hydroxyl-Radikal reagiert, einen Abfall des Hydroxyl-Radikal mit 10 s^{-1} erzeugt.

Der Einfluss der Verunreinigung für den Rest des Reaktionssystems muss hier etwas relativiert werden, um den Eindruck vorzubeugen, dass nicht sauber gearbeitet wurde. Der nötige Abfall erster Ordnung von 10 s^{-1} entspricht in etwa 1 % der Reaktionsgeschwindigkeit des VOCs mit dem Hydroxyl-Radikal und liegt damit selbst innerhalb des Fehlerbereichs (10 %) von sehr gut untersuchten Geschwindigkeitskonstanten.

Die Notwendigkeit der OH-Diffusion wird unterstrichen durch die verbesserte Übereinstimmung der simulierten mit den experimentellen Profilen, die durch die OH-Diffusion erhalten wird. Die Übereinstimmung umfasst dabei sowohl das OH- als auch das Stickstoffdioxid-Profil aller untersuchten Reaktionssysteme. Es scheint sich also um einen Prozess zu handeln, der an den Reaktor gekoppelt ist. Bestätigt wird das durch die Tatsache, dass auch schon in der Vorgängerarbeit eine OH-Diffusion von 10 s^{-1} verwendet wurde [Hein, 1999].

5.1.2 Bestimmung des OH-Absorptionskoeffizienten

Die Absorption der OH-Rotationslinie im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ -Übergang bei 308 nm ist bereits vor dieser Arbeit experimentell [Mörs, 1995] und theoretisch [Preidel, 1985] bestimmt worden. Die Notwendigkeit, den Absorptionskoeffizienten neu zu bestimmen, nachdem die unter 5.1 beschriebene Störung gefunden worden ist, ergibt sich aus dem nachfolgend beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Absorptionskoeffizientens. Sobald das OH- oder das Stickstoffdioxid-Profil gestört ist, kann die Extrapolation dieses Profils für $t = 0$ beeinflusst werden. Wird auch nur eine Konzentration direkt nach der Photolyse falsch berechnet, weicht der Absorptionskoeffizient von dem korrekten Wert ab.

Bei dem Vergleich des hier bestimmten Werts mit denen der Literatur ist die spektrale Breite der Analysenlichtquelle unbedingt zu beachten. Der in Kapitel 2.6 beschriebene Ring-Farbstofflaser emittiert Licht innerhalb einer spektralen Bandbreite von 500 kHz und vermag damit die OH-Absorptionsbande aufzulösen. Nur mit Analysenlichtquellen, die schmalbandiger als die Linie selber emittieren, wird es möglich, die Absorption im Maximum der Linie zu bestimmen.

Wird der Absorptionskoeffizient unter Verwendung von breitbandigen Lichtquellen bestimmt, wird nicht die Absorption im Maximum, sondern über den ganzen Bereich der spektralen Bandbreite der Analysenlichtquelle bestimmt. Das führt zur Mittelwertbildung zwischen dem Maximum und weniger starken Bereichen der Absorptionsbande und damit zu kleineren Werten des Absorptionskoeffizienten als derjenige, der hier benötigt wird. Absorptionskoeffizienten, die mit spektral breiteren Lichtquellen bestimmt worden sind, können deshalb für die hier durchgeführten Arbeiten nicht verwendet werden.

Zur Bestimmung von Absorptionskoeffizienten muss immer die Konzentration der absorbierenden Substanz bekannt sein. Bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten mit der hier benutzten Apparatur wird ausgenutzt, dass neben dem Hydroxyl-Radikal Stickstoffdioxid nachgewiesen werden kann. Wird im Reaktor HNO_3 mit einer Wellenlänge von 248 nm photolysiert, entsteht zu gleichen Teilen das Hydroxyl-Radikal und Stickstoffdioxid:



Da die Stickstoffdioxid-Konzentration mit dem entsprechenden Nachweis mit hoher Genauigkeit gemessen werden kann, ist auch die Konzentration des Hydroxyl-Radikals bekannt.

Werden die Experimente im Gültigkeitsbereich des in Formel (5.1) angegebenen integrierten Lambert-Beerschen Gesetzes durchgeführt, kann durch die Messung des unabgeschwächten

Signals, I_0 , und des durch die Absorption der Substanz abgeschwächten Signals, I , der Absorptionskoeffizient ϵ berechnet werden.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot \ell \quad (5.3)$$

Die Variablen c (Konzentration) und ℓ (Weglänge im absorbierenden Medium) werden wie beschrieben bestimmt bzw. ergeben sich durch die verwendeten White-Spiegel.

Die Konzentration des Hydroxyl-Radikals muss für die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten direkt nach der Photolyse bestimmt werden. Andernfalls wird eine zu niedrige Konzentration erhalten, weil die Abreaktion des Hydroxyl-Radikals sofort nach seiner Erzeugung beginnt. Die Konzentration des Stickstoffdioxids muss analog direkt nach der Photolyse bzw. bei $t = 0$ ermittelt werden, damit beide Konzentrationen vergleichbar sind. In der Realität können beide Konzentrationen nicht direkt den Auftragungen der HNO_3 -Photolyse entnommen werden, weil die Profile beider Substanzen eine Zeitabhängigkeit zeigen und im Fall des Stickstoffdioxids der vordere Zeitbereich durch störendes Streulicht unbrauchbar ist. Die Geschwindigkeit des Abbaus der einzelnen Substanzen ist in Abb. 5.4 zu erkennen. Das Hydroxyl-Radikal reagiert zum Großteil mit der als Vorläufer eingesetzten HNO_3 ab. Stickstoffdioxid diffundiert aus dem Nachweisvolumen, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben. Bis etwa 20 ms wird das Profil durch Streulicht des Photolyse-Lasers gestört.

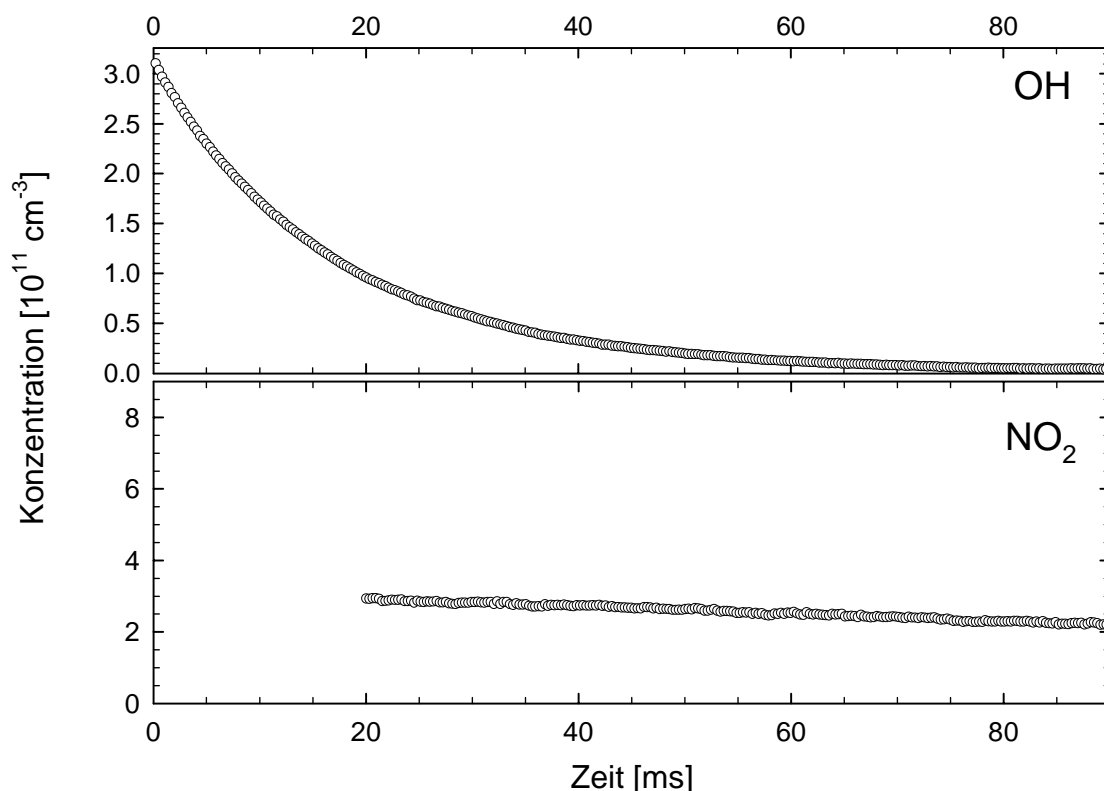


Abb. 5.4 Beispielhafte Messung von OH und NO_2 nach HNO_3 -Photolyse bei 248 nm.

Der Abfall beider Substanzen erfolgt erster Ordnung bzw. pseudo-erster Ordnung im Fall des Hydroxyl-Radikals, weil der Reaktionspartner HNO_3 in weit größerer Konzentration vorhanden ist. Werden beide Profile nach erster Ordnung ausgewertet, kann die Konzentration bei $t = 0$ durch Extrapolation erhalten werden.

Für das OH-Profil ist diese Auftragung in der Abb. 5.5 gezeigt. Der Kurvenverlauf lässt sich durch eine Gerade gut anpassen. Lediglich nach 60 ms ergibt sich eine Abweichungen, die möglicherweise auf eine OH-Bildung zurückgeht. Da die Abweichung mit $1.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ jedoch innerhalb des Rauschens des OH-Nachweises liegt, kann eine Bildung nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Die Bestimmung von $[\text{OH}]_0$ wird durch diese Abweichung nicht beeinflusst, da dazu nur der ungestörte Abfall benutzt wird.

Die logarithmische Auftragung von Stickstoffdioxid gegen die Zeit befindet sich in Abb. 5.6. Auch in diesem Fall zeigt sich nach dem Abklingen des Streulichts eine gute Übereinstimmung zwischen der Regressionsgeraden und den Messwerten.

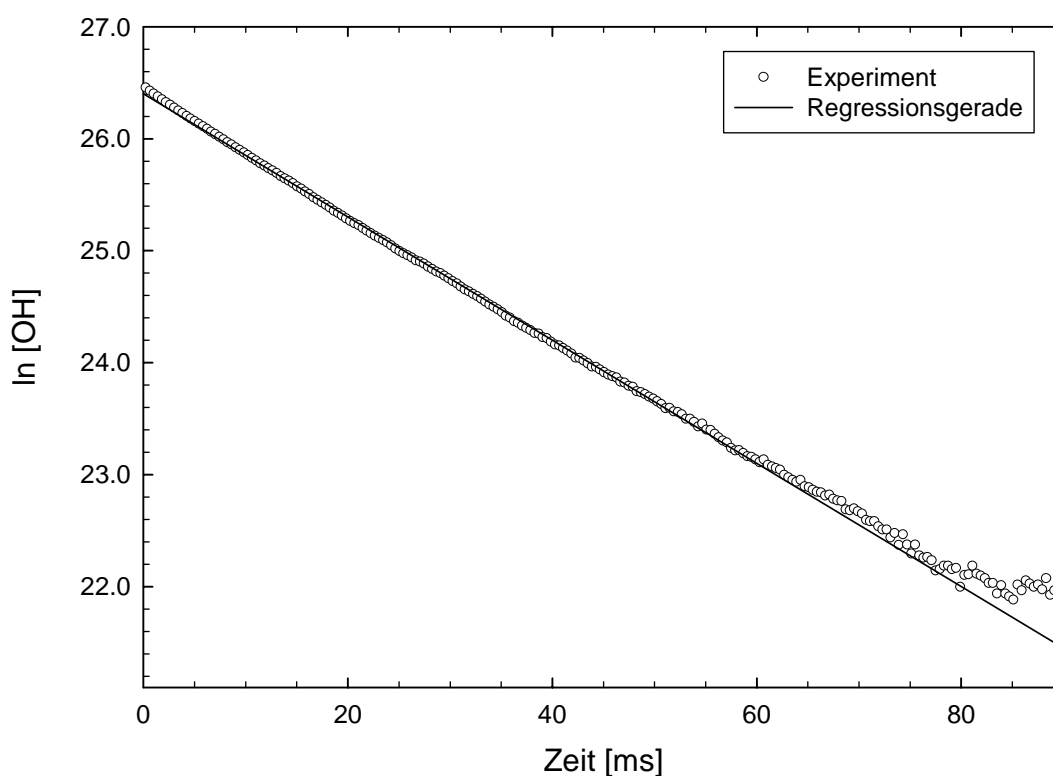


Abb. 5.5 Auswertung des OH-Profiles nach erster Ordnung und Extrapolation für $t = 0$. Für den linearen Fit wurden nur die Messwerte zwischen 4 und 60 ms benutzt.

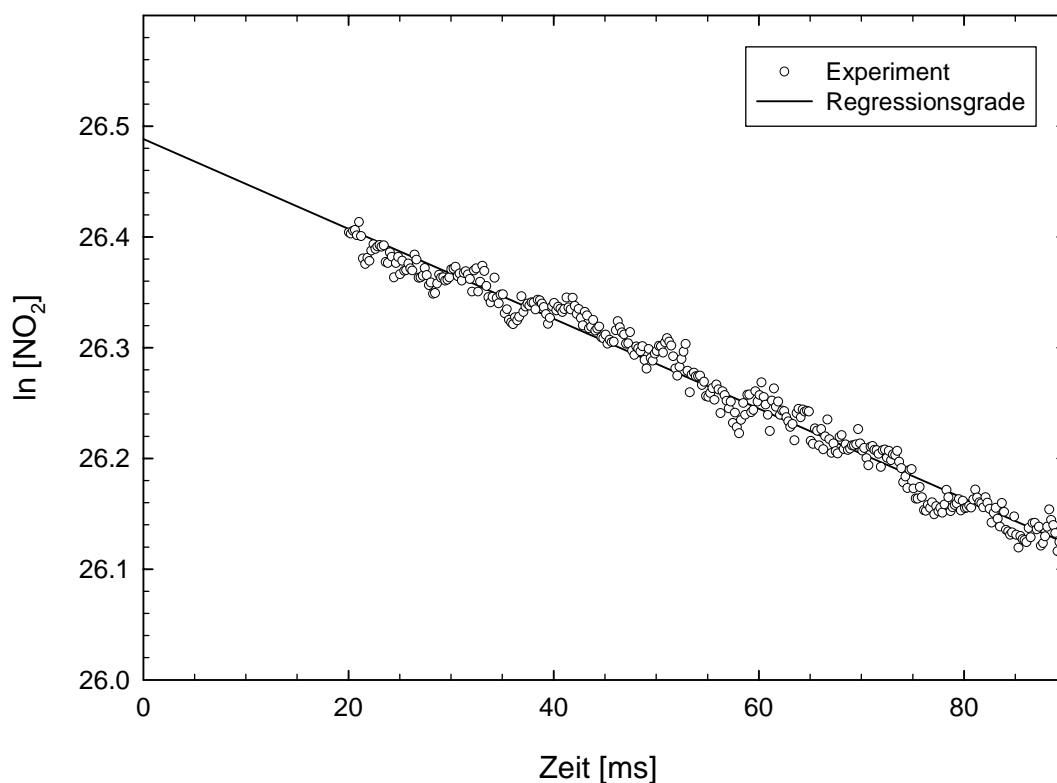


Abb. 5.6 Auswertung des Stickstoffdioxidprofils nach erster Ordnung und Extrapolation für $t = 0$. Die Messpunkte bis $t = 20$ ms sind durch Streulicht beeinflusst.

Durch den Vergleich der Photolyse-Konzentrationen zweier Messreihen wurde der Absorptionskoeffizient des Hydroxyl-Radikals in der $Q_1(4)$ -Linie des $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ -Übergangs bei einer Wellenlänge von 308.417 nm mit $(2.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ bestimmt. Dieser Wert entspricht dem von *Preidel* [1985] über theoretische Betrachtungen ermittelten Wert.

5.1.3 Simulation der verwendeten Konzentrations-Zeit-Profile

Grundlage für die Simulation der Reaktionen, die nach der Photolyse von HNO_3 ablaufen, ist der im Anhang aufgelistete Mechanismus. Es handelt sich dabei um einen leicht zu simulierenden Mechanismus, da praktisch keine OH-Rezyklierung auftritt und auch die Stickstoffdioxid-Bildung im wesentlichen aus der Photolyse erfolgt. Allenfalls Spuren an Stickstoffdioxid werden durch das Ablaufen des Mechanismus erzeugt.

Aufgrund der gut untersuchten Reaktionen, die den Mechanismus aufbauen, konnte anhand von Vergleichen der Simulationen mit den Experimenten die OH-Diffusion bestimmt werden. Aus der Abb. 5.7 geht hervor, dass zu einer Übereinstimmung eine Diffusion mit einer Konstanten von 10 s^{-1} erforderlich ist.

Das Experiment zeigt für das Hydroxyl-Radikal einen Abfall erster Ordnung der photolytisch gebildeten Startkonzentration. Nach etwa 80 ms ist die Konzentration abgefallen und verändert sich nicht weiter. Das Stickstoffdioxid wird wie das Hydroxyl-Radikal zu Anfang gebildet und verschwindet danach langsam durch die Diffusion. Bei etwa 50 ms deutet sich eine Bildung von Stickstoffdioxid an. Diese ist aber so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Die simulierten Profile stimmen für das Stickstoffdioxid mit den experimentellen perfekt überein. Die Messung des Hydroxyl-Radikals zeigt eine sehr gute Übereinstimmung nur mit der Simulation, die die OH-Diffusion berücksichtigt. Wie auch bei den Untersuchungen zur Oxidation von VOC, macht sich der Einfluss der Diffusion aber erst bei den etwas längeren Zeiten bemerkbar. Eine deutlich Abweichung der Simulation ohne Diffusion zeigt sich erst bei etwa 5 ms.

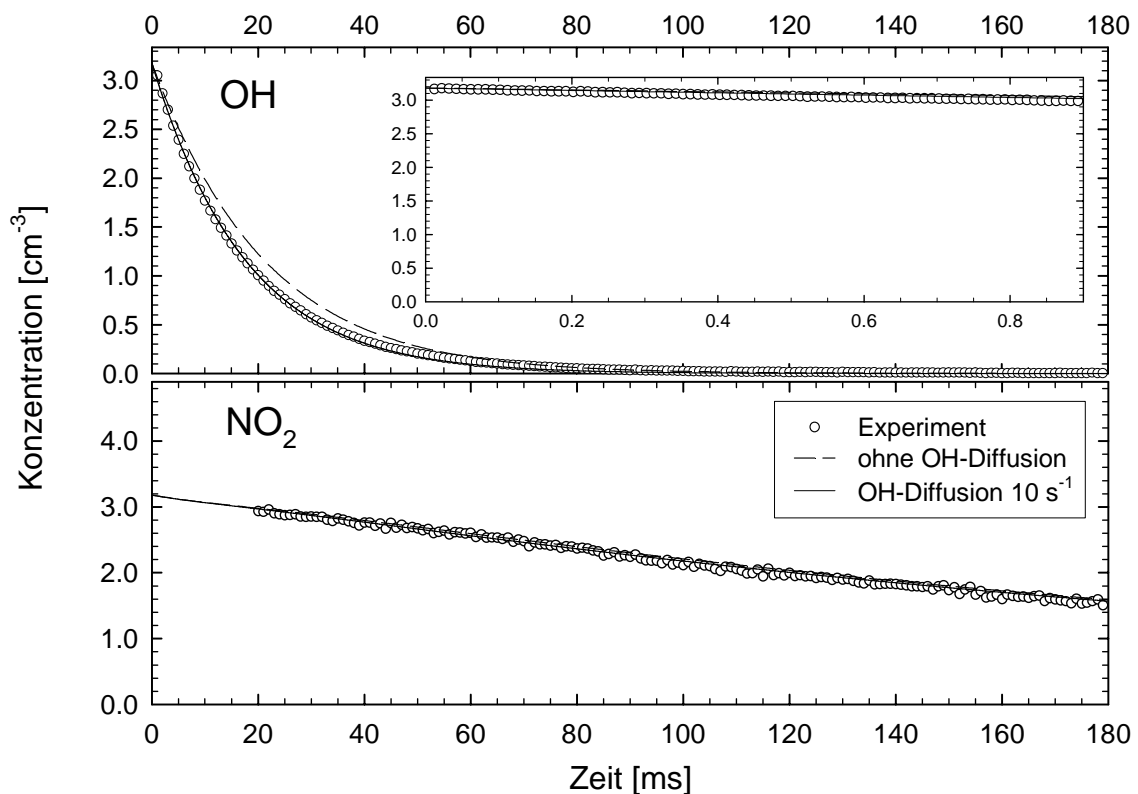


Abb. 5.7 Experiment zur HNO₃-Photolyse und Simulationen mit und ohne OH-Diffusion. $[\text{OH}]_0 = 3.18 \cdot 10^{11}$; $[\text{NO}_2]_0 = 3.18 \cdot 10^{11}$; $[\text{HNO}_3]_0 = 3.0 \cdot 10^{14}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.2 \cdot 10^{18}$ (in cm^{-3}).

5.2 Überprüfung des methodischen Ansatzes anhand der Photooxidation von H_2O_2

Nachdem durch die Photolyseexperimente der HNO_3 die Diffusionen von Hydroxyl-Radikal und Stickstoffdioxid bestimmt worden waren, ging es darum, ein möglichst einfaches System zu untersuchen, das zur Rezyklierung, also der Rückbildung von Hydroxyl-Radikal aus dem Mechanismus, in der Lage ist.

Das einfachste Reaktionssystem dieser Art ist die Photooxidation von Wasserstoffperoxid unter NO-reichen Bedingungen. In diesem Reaktionssystem tauchen nur Reaktionen von relativ kleinen Reaktanden auf, deren Geschwindigkeitskonstanten sehr gut bekannt sind. Gleichzeitig nähern sich aber die Reaktionsbedingungen denen der Photooxidation von VOCs an, weil Wasserstoffperoxid und NO in dem Reaktionsgemisch enthalten sind. Der Reaktor wird also mit einem komplexeren bekannten Reaktionssystem weiter auf die Eignung für die Photooxidation von VOCs untersucht.

Auch mit diesen Experimenten wurde eine weitere Störung identifiziert und beseitigt. Einzelheiten dazu sind in Kapitel 5.2.3 erläutert.

5.2.1 Beobachtete OH- und NO_2 -Profile

Die Experimente zur Photooxidation von Wasserstoffperoxid wurden durch die Photolyse von Wasserstoffperoxid mit dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Excimerlaser gestartet. Die initialen OH-Konzentrationen durch die Photolyse betrugen mit kleinen Abweichungen $3.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Um diese Startkonzentrationen zu erreichen, musste im Reaktor eine Wasserstoffperoxid-Konzentration von $1.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ vorliegen. Die OH-Rezyklierung wurde durch NO-Konzentrationen von 2.0, 6.0 und $12 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ermöglicht. Sauerstoff ist in den Experimenten nicht unbedingt erforderlich. Weil er aber in allen anderen Experimenten als Badgas verwendet wurde, wurde auch in diesen Untersuchungen Sauerstoff bis zu einem Gesamtdruck von 50 mbar hinzugefügt. In Abb. 5.8 sind die Experimente unter den beschriebenen Bedingungen für die drei verwendeten NO-Konzentrationen gezeigt.

Der Abfall der OH-Konzentration kurz nach der Photolyse ist mit den zeitlich hochaufgelösten Experimenten untersucht worden. Da die OH-Rezyklierung so kurz nach der Photolyse noch nicht merklich Hydroxyl-Radikal produziert und bis auf die NO-Konzentration gleiche Bedingungen vorlagen, ist der Abfall in allen Experimenten identisch. Die OH-Konzentration fällt im weiteren Verlauf für alle drei NO-Konzentrationen monoton ab. Die Profile unterscheiden sich aber durch die Geschwindigkeit mit der sich die OH-

Konzentration verringert. Das ist eine Folge der unterschiedlich starken Rückbildung des Hydroxyl-Radikals. Der Abfall der OH-Konzentration ist bei der niedrigsten NO-Konzentration am langsamsten. Die Geschwindigkeit des Abfalls steigt mit steigender NO-Konzentration und erreicht mit der höchsten Konzentration die schnellste beobachtete Geschwindigkeit. Dementsprechend ist die OH-Rezyklierung bei der kleinsten NO-Konzentration am größten und nimmt zu höheren Konzentrationen ab.

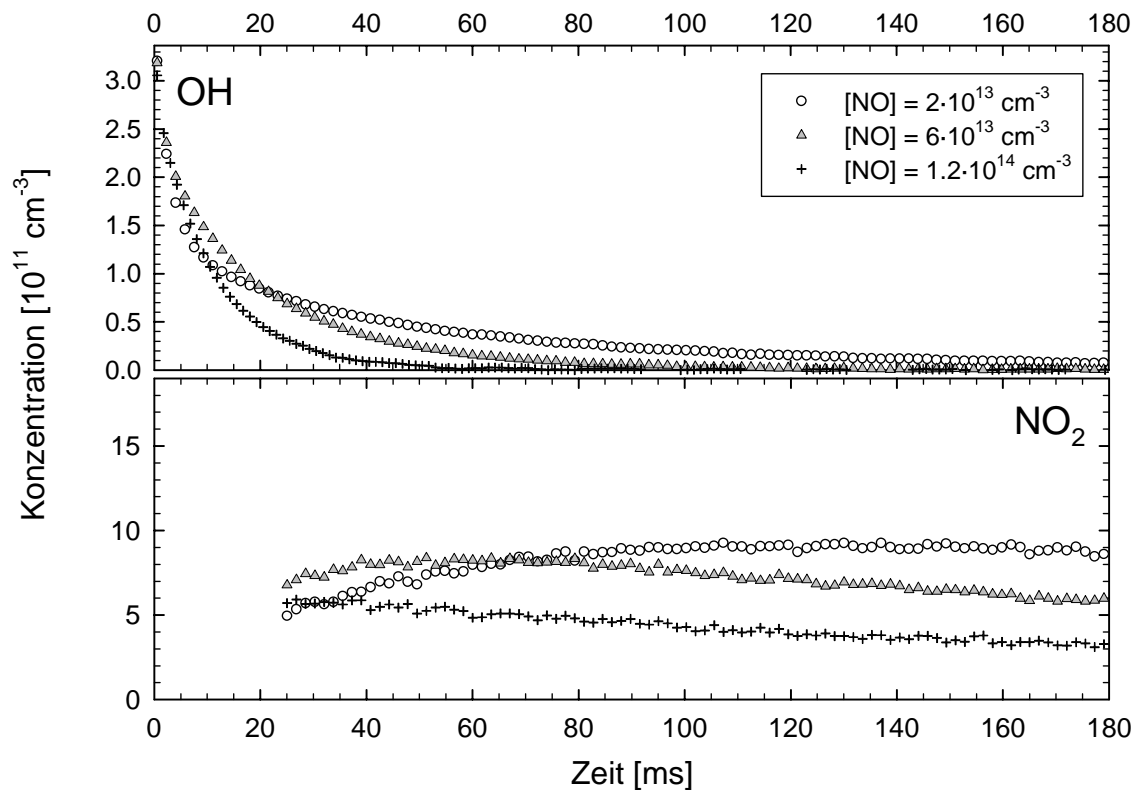


Abb. 5.8 Gemessene OH- und NO_2 -Profile in der Photooxidation von H_2O_2 bei drei verschiedenen NO-Konzentrationen.

Stickstoffdioxid wird etwa mit der Geschwindigkeit gebildet, mit der die OH-Konzentration abnimmt. Bei hohen NO-Konzentrationen ist die NO_2 -Bildung, im Gegensatz zu den Messungen mit wenig NO, sehr schnell abgeschlossen. Das Ende der NO_2 -Bildung ist erreicht, wenn die NO_2 -Konzentration nur noch durch die in Kapitel 5.1.1 beschriebene Diffusion verringert wird. Da das NO_2 -Profil des Experiments mit $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ NO ab etwa 50 ms nur noch durch die Diffusion beeinflusst wird, kann durch Vergleich der anderen Messungen mit diesem Profil abgeschätzt werden, wann bei den beiden anderen Experimenten die NO_2 -Bildung endet.

In dem Experimenten mit der hohen NO-Konzentration wird die gesamte Menge NO_2 im Zeitbereich bis 50 ms gebildet, weil nur bis zu diesem Zeitpunkt Hydroxyl-Radikale

vorhanden sind. Eine Zeitverzögerung zwischen der Abreaktion des Hydroxyl-Radikals und der NO_2 -Bildung ist in diesem Reaktionssystem aufgrund der hohen NO-Konzentration und der geringen Anzahl an Reaktionen, die zur Rezyklierung erforderlich sind, nicht zu erwarten. Nach der Abreaktion des Hydroxyl-Radikals wird nur noch wenig Stickstoffdioxid gebildet und die Diffusion wird deutlich erkennbar. Dagegen sind bei der niedrigen NO-Konzentration im Reaktor Hydroxyl-Radikale wesentlich länger vorhanden. Das führt auch zu einer wesentlich längeren Stickstoffdioxid-Bildung. Bei diesen Bedingungen überlagert sich die Bildung mit der Diffusion und die Abnahme durch die Diffusion ist nicht so offensichtlich. Durch die stärkere Rückbildung des Hydroxyl-Radikals unterscheiden sich auch die produzierten Stickstoffdioxid-Mengen. Die Experimente mit 2.0 und $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO ergeben zwischen 8 und $9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, die mit der hohen NO-Konzentration aber etwa nur $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ Stickstoffdioxid.

Die beschriebenen Messprofile werden im folgenden Kapitel durch numerische Simulationen weiter untersucht.

5.2.2 Vergleich mit mechanistischen Simulationen

Im Gegensatz zu den Photolyseexperimenten der HNO_3 ist eine Analyse der Profile der Photooxidation von Wasserstoffperoxid auf Störungen nur mit numerischen Simulationen möglich. Während bei den Experimenten zur Bestimmung der Diffusion die Konzentrationsverläufe vorhergesagt werden konnten, ist das aufgrund der NO-abhängigen OH-Rezyklierung im Wasserstoffperoxid-Reaktionssystem nicht möglich.

Zur Validierung der durchgeführten Messungen waren Simulationen des im Anhang gezeigten Mechanismus mit dem Programm GEPASI notwendig. Während die Profile des OH-Nachweises von Beginn an mit den Simulationen übereinstimmten, waren die Stickstoffdioxid-Konzentrationen der Simulationen deutlich höher als in den Experimenten. Wie in Kapitel 5.2.3 gezeigt wird, konnte durch eine verminderte Anregungsleistung des Stickstoffdioxid-Nachweises die Diskrepanz beseitigt werden. Nach der Verringerung der Anregungsleistung wurden die Experimente wiederholt und die in Abb. 5.9, Abb. 5.10 und Abb. 5.11 gezeigten Profile erhalten. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ist jetzt sehr gut.

Die für die Simulationen erforderlichen Konzentrationen wurden, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, bestimmt bzw. dem Steuerprogramm des Gasdosiersystems entnommen. Auch wenn die gewählte Auftragung die Bestimmung der Startkonzentration des Hydroxyl-

Radikals aus den Messungen mit der geringen Zeitauflösung ermöglicht, wurde diese Konzentration den eingefügten Messungen mit der hohen Zeitauflösung entnommen. In Kapitel 2.7 ist ausführlich dargestellt worden, dass die hohe Zeitauflösung für die Bestimmung der exakten Startkonzentration unbedingt erforderlich ist.

Es ist zu betonen, dass die gute Übereinstimmung ohne Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte. Sämtliche Konstanten wurden entweder der Literatur entnommen oder im Verlauf dieser Arbeit ermittelt. Die direkte Übereinstimmung beweist, dass die Messmethode für die Überprüfung von Mechanismen und zur Untersuchung unbekannter Reaktionssysteme geeignet ist.

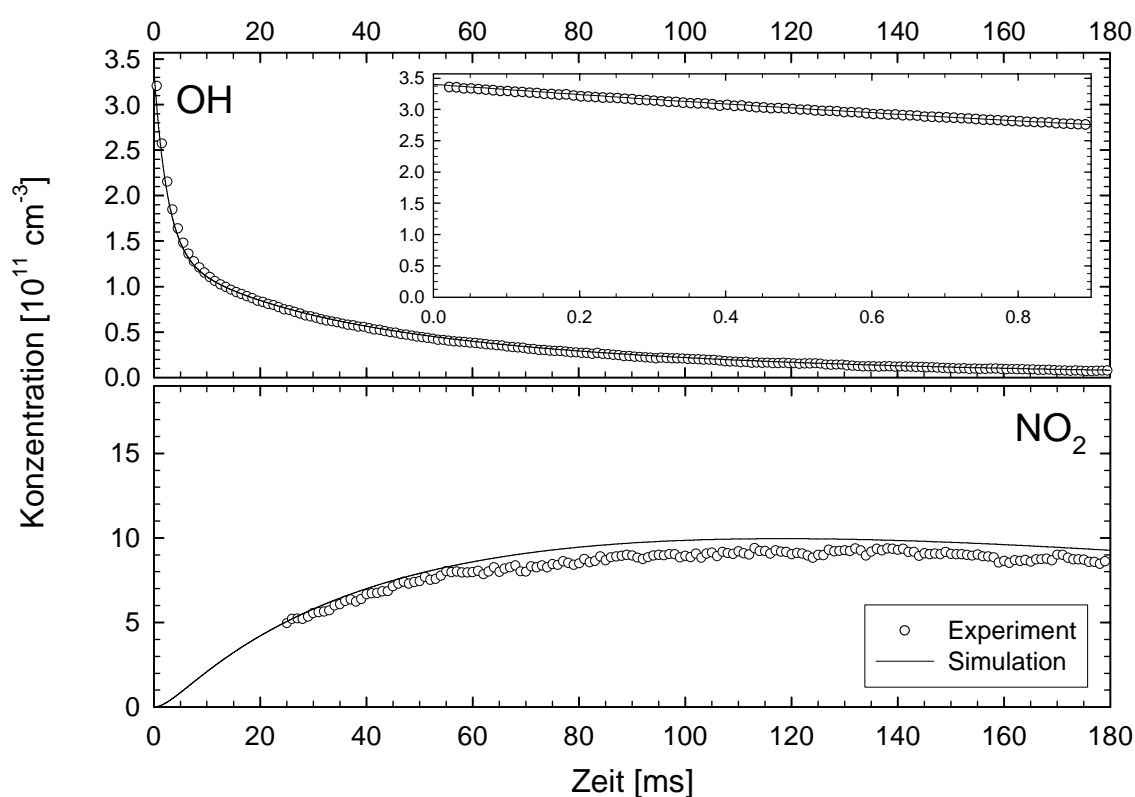


Abb. 5.9 Experimentelle und simulierte Profile von OH und NO₂ in der Photooxidation von H₂O₂ bei einer NO-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

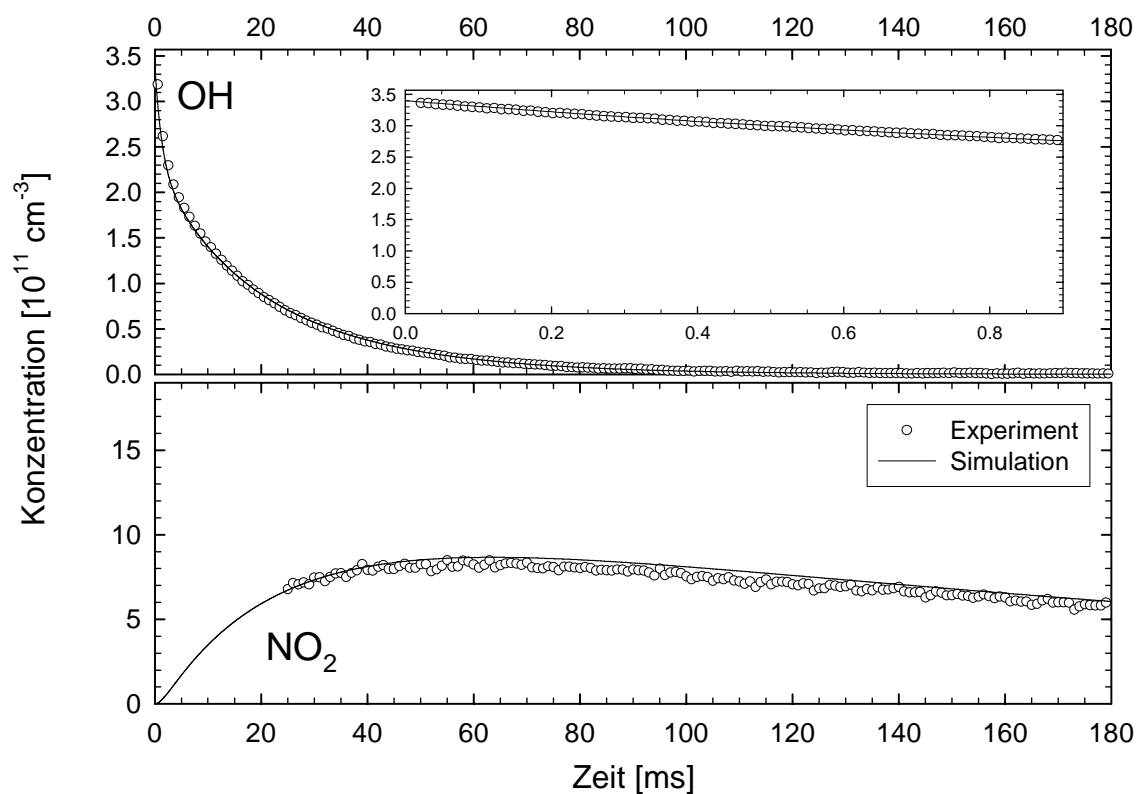


Abb. 5.10 Experimentelle und simulierte Profile von OH und NO_2 in der Photooxidation von H_2O_2 bei einer NO-Konzentration von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

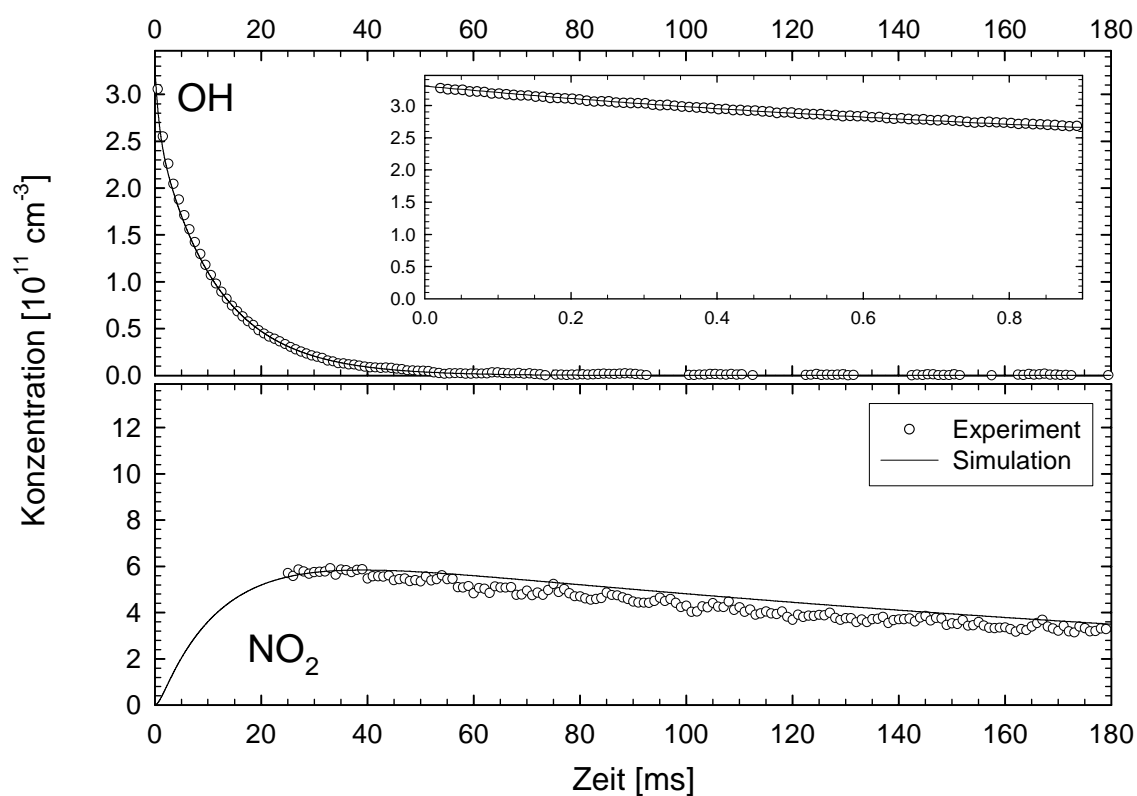


Abb. 5.11 Experimentelle und simulierte Profile von OH und NO_2 in der Photooxidation von H_2O_2 bei einer NO-Konzentration von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Durch die Übereinstimmung von Simulation und Experiment kann davon ausgegangen werden, dass der aufgestellte Mechanismus die Stoffumsetzungen im Reaktor richtig wiedergibt. Es werden zwar nur die Konzentrations-Zeit-Profile von zwei Substanzen verglichen, aber das Hydroxyl-Radikal und das Stickstoffdioxid sind Schlüsselsubstanzen für die untersuchten Mechanismen. Über die Abhängigkeit der einzelnen Reaktionen untereinander würden zum Beispiel Fehler bei der Berechnung eines Intermediats die Konzentrations-Zeit-Profile von Hydroxyl-Radikal oder Stickstoffdioxid beeinflussen.

Simulationen des Reaktionssystems ermöglichen es, die Umsätze von einzelnen Substanzen zu untersuchen. Insbesondere wird untersucht, welche Reaktionen die größten Umsätze erzeugen. Diese Reaktionen sind entscheidend für den Mechanismus und den Verlauf der simulierten Profile. Treten Abweichungen zwischen der Simulation und dem Experiment auf, werden zuerst die Reaktionen mit großen Umsätzen überprüft.

Ein Überblick über die Bedeutung der einzelnen Reaktionen kann ein Flussdiagramm schaffen. Mit den berechneten Umsätzen und deren Vergleich untereinander kann angegeben werden, welchen Anteil eine Reaktion an der Bildung oder dem Verbrauch einer Substanz besitzt. Damit kann unter anderen abgeschätzt werden, welche Menge an Nitriten und Nitraten durch die Abbruchreaktionen mit NO oder Stickstoffdioxid erzeugt werden.

Für die Photooxidation von Wasserstoffperoxid ist das Flussdiagramm in Abb. 5.12 dargestellt. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass der wichtigste Prozess der Kreislauf zwischen Hydroxyl-Radikal und Hydroperoxy-Radikal ist. Weitere wichtige Beiträge liefern auch die Bildung von salpetriger Säure (HONO), die Diffusion des Hydroxyl-Radikals und die Reaktion des Hydroxyl-Radikals mit dem Hydroperoxy-Radikal zu Wasser und Sauerstoff. Zu beachten ist allerdings, dass es sich bei den Flussdiagrammen um Momentaufnahmen der Umsätze bei einer bestimmten Zeit handelt, und dass die Flussdiagramme nur für die angegebene Zusammensetzung der Reaktionsmischung gilt. Schreitet die Reaktionszeit weiter voran oder wird die Konzentration einer Substanz im Reaktionsgemisch verändert, verändert sich auch das Flussdiagramm. Grundlage für alle Untersuchungen muss daher stets der vollständige Mechanismus bleiben.

Abb. 5.12 Flussdiagramm zur Beschreibung der Photooxidation von H_2O_2 . In den Klammern stehen die Exponenten der Reaktionsgeschwindigkeiten in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Die Abbildung gilt für 4 ms und folgende Startkonzentrationen in cm^{-3} : $[\text{OH}]_0 = 3.4 \cdot 10^{11}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.3 \cdot 10^{14}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 9.5 \cdot 10^{17}$.

5.2.3 Einfluss der LIF-Anregungsleistung

In Abb. 5.13 sind die simulierten und gemessenen Profile der ersten Untersuchungen der Photooxidation von Wasserstoffperoxid dargestellt. Die beiden Profile für das Hydroxyl-Radikal stimmen überein, aber das simulierte Profil des Stickstoffdioxids ist um den Faktor 1.4 größer als das experimentelle.

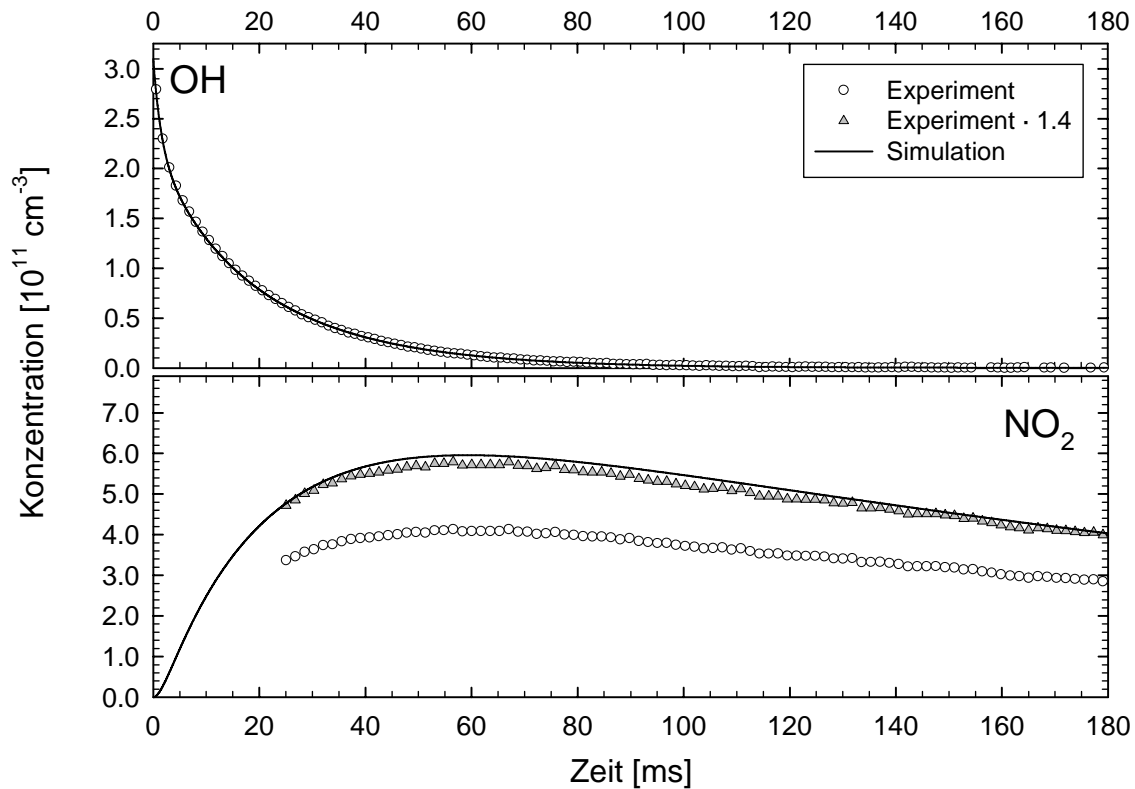


Abb. 5.13 Vergleich von experimentellen und simulierten Profilen von OH und NO₂ in der Photooxidation von Wasserstoffperoxid. Die Multiplikation des experimentellen NO₂-Profils mit einem Faktor 1.4 führt zur Übereinstimmung mit der Simulation.

Es musste geklärt werden, ob eine Störung vorlag, die nur die gemessene Stickstoffdioxid-Konzentration beeinflusst, nicht aber das OH-Profil. Nur unter der Annahme einer solchen Störung kann eine Übereinstimmung zwischen den simulierten und experimentellen Profilen der beiden Substanzen erhalten werden.

Eine zu kleine Stickstoffdioxid-Konzentration hätte sich auch aus einer fehlerhaften Messung des Hydroxyl-Radikals ergeben können. Wird mit dem OH-Nachweis eine höhere Konzentration gemessen als in dem Bereich des Stickstoffdioxid-Nachweises, würde genau die beobachtete Abweichung auftreten. Die Übereinstimmung von OH- und Stickstoffdioxid-Nachweis ergibt sich aber durch die Bestimmung des in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Absorptionskoeffizienten für die OH-Linie. Eine fehlerhafte Messung der OH-Konzentration

kann also ausgeschlossen werden.

Ein Prozess, der nur die Stickstoffdioxid-Konzentration beeinflusst, ist das Gleichgewicht zwischen Stickstoffdioxid und Distickstofftetraoxid (N_2O_4). Mit steigendem Druck und fallender Temperatur verschiebt sich die Gleichgewichtslage zum Distickstofftetraoxid. Eine Detektion dieser Substanz ist mit dem Stickstoffdioxid-Nachweis nicht möglich. Im Anhang wurde die Abnahme der Stickstoffdioxid-Konzentration durch die Bildung des Distickstofftetraoxids bei den herrschenden Bedingungen berechnet. Danach ist der Einfluss dieses Prozesses auf die gemessene Stickstoffdioxid-Konzentration zu vernachlässigen.

Nach Ausschluss des Gleichgewichts wurden weitere Prozesse in der Reaktionsmischung und der Stickstoffdioxid-Nachweis überprüft, um so die Ursache für die verringerte Stickstoffdioxid-Konzentration zu finden. Durch eine Variation der Photolyseenergie und die Zugabe von Stickstoffdioxid wurde die Linearität des Nachweises getestet. Auch die Optik für den Stickstoffdioxid-Nachweis wurde überprüft. Die Überprüfung der apparativen Gegebenheiten ergaben keinen Hinweis auf eine Störung. An Prozessen in der Reaktionsmischung konnte die Photolyse von Sauerstoff und das Quenchen der Stickstoffdioxid-Fluoreszenz durch Komponenten der Reaktionsmischung als Ursache ausgeschlossen werden.

Auch der Mechanismus der Simulation wurde erneut überprüft und verfeinert. Umfasste der Mechanismus vorher Reaktionen mit einem relativem Umsatz bis 1 %, wurde der Mechanismus um alle bekannten Reaktionen erweitert. Die Konzentrations-Zeit-Profile beeinflusste das aber nicht.

Während der Simulationen wurde aber festgestellt, dass das Stickstoffdioxid-Profil durch eine verkleinerte Wasserstoffperoxid-Konzentration mit dem Experiment zur Übereinstimmung gebracht werden konnte. Wasserstoffperoxid absorbiert die Laserstrahlung der beiden Nachweise nicht, was die Photolyse als Ursache für eine zu kleine Konzentration ausscheiden lässt. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit des Stickstoffdioxid-Nachweises werden, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, unterhalb des Photomultipliers zahlreiche Fokusse erzeugt. Diese erzeugen nicht nur eine hohe Photonendichte, sondern bei einer Anregungsleistung von 7 W auch Wärme. Messungen mit einem Temperaturfühler ergaben eine Temperaturerhöhung von etwa 10 °C bei einer Anregungsleistung von 7 W. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur nicht direkt im Fokus gemessen werden konnte, weil der Temperaturfühler durch die vollständige Absorption des Laserstrahls geschmolzen wäre. Die Absorption des Gases ist um Größenordnungen geringer, wodurch die Temperatur unter der des Temperaturfühlers bleibt. In dem Gas, das sich im Fokus befindet, können also Temperaturen deutlich über 30 °C angenommen werden.

Wasserstoffperoxid ist ein thermisch instabiles Molekül, das schon bei Raumtemperatur langsam zerfällt. Wird die Temperatur erhöht, steigert sich die Zerfallsgeschwindigkeit, wodurch die Konzentration so stark abnehmen könnte, dass der in Abb. 5.13 gezeigte Unterschied zwischen Simulation und Experiment auftritt.

In Kapitel 2.3 wird erläutert, dass die Wasserstoffperoxid-Konzentration sehr genau über kinetische Untersuchungen bestimmt werden kann. Der Zerfall des Wasserstoffperoxids kann über diese Messungen aber nicht erfasst werden, da die Wasserstoffperoxid-Konzentration als Mittelwert über die gesamte Länge (120 cm) des OH-Nachweises bestimmt wird. Der Zerfall des Wasserstoffperoxids ist auf den Bereich des Stickstoffdioxid-Nachweises beschränkt, der nur mit einem kleinen Teil des OH-Nachweises überlappt. Ändert sich die Konzentration nur in einem kleinen Teil des Nachweisvolumens, ist auch der Einfluss auf die insgesamt gemessene Konzentration klein.

Der Zerfall des Wasserstoffperoxids konnte durch eine Verringerung der Leistung des Anregungslasers von 7 auf 1 W soweit verringert werden, dass das simulierte und experimentelle Stickstoffdioxid-Profil übereinstimmen. Die verminderte Empfindlichkeit des Stickstoffdioxid-Nachweises, die sich durch die geringere Anregung ergab, beeinflusste die Messungen nur gering. Alle Experimente in dieser Arbeit wurden daher mit einer Anregungsleistung von 1 W durchgeführt. Eine Ausnahme stellen die Untersuchungen der HNO_3 -Photolyse dar. Diese wurden noch mit einer Leistung von 7 W durchgeführt. Da in diesem Reaktionssystem keine thermisch instabilen Substanzen verwendet werden, sollten sich die Messungen nicht von denen mit 1 W Anregungsleistung unterscheiden.

5.3 OH-induzierte Oxidation von Ethan

Bei der Photooxidation von Ethan handelt es sich um das einfachste Reaktionssystem eines VOCs, das mit der benutzten Anlage untersucht werden kann. Methan besitzt einen noch einfacheren Mechanismus als Ethan, aber Methan reagiert im Vergleich zu den anderen VOCs extrem langsam mit dem Hydroxyl-Radikal. Die Geschwindigkeitskonstante für den Angriff des Hydroxyl-Radikals an Methan beträgt nur $6.4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ethan als eine eher reaktions-träge Substanz wird von Hydroxyl-Radikalen bei gleichen Bedingungen schon mit der 40-fach höheren Geschwindigkeit angegriffen. Seine Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal beträgt $2.4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Auch in der Atmosphäre ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten ein völlig anderes Verhalten von Methan und den restlichen Kohlenwasserstoffen. Es wird daher zwischen Methan und den NMHC

(non methane hydrocarbons) unterschieden [Ehhalt, 1999].

Untersuchungen mit sehr reaktionsträgen Substanzen können mit der hier verwendeten Apparatur nicht durchgeführt werden, weil die sich ergebenden Konzentrationsänderungen zu langsam sind und dadurch Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten nicht mehr eindeutig erkannt werden können. Daher wurde als einfachstes Kohlenwasserstoff-Reaktionssystem die Photooxidation von Ethan untersucht.

Die bei dem Abbau von Ethan auftretenden Reaktionen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

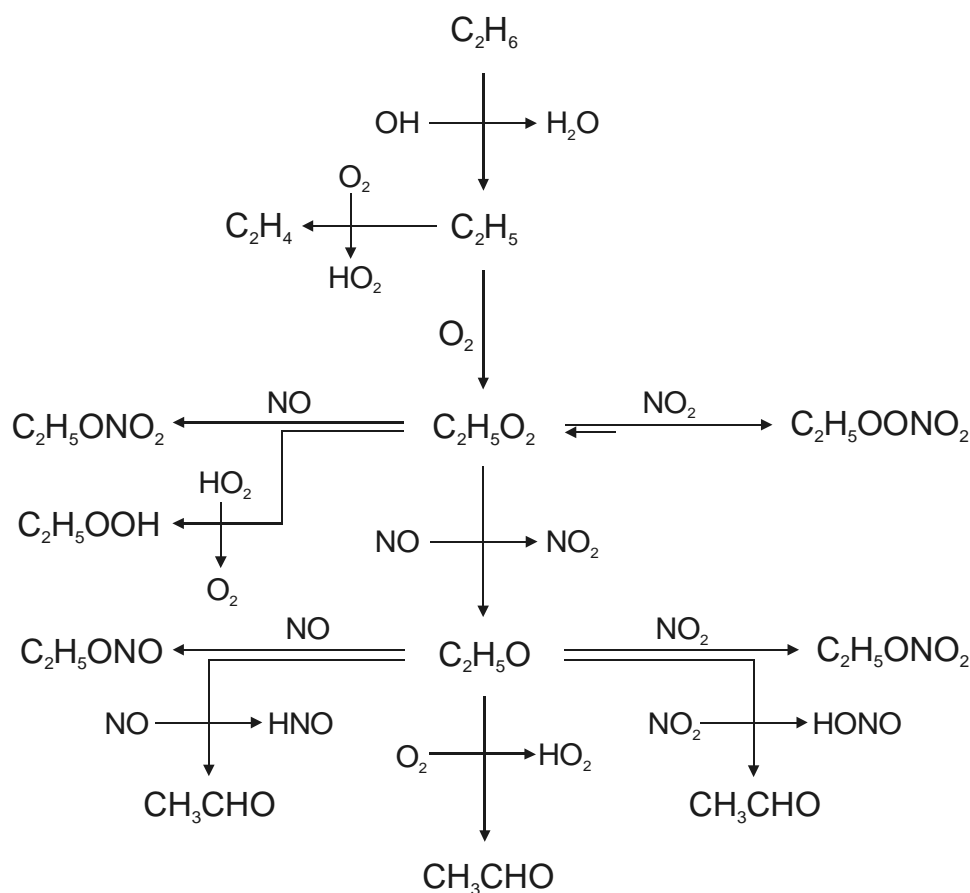


Abb. 5.14 Reaktionen des Ethan-Abbaus unter NO-reichen Bedingungen.

In dem folgenden Kapitel werden zuerst die erhaltenen experimentellen Kurvenverläufe vorgestellt und diskutiert. Die experimentellen Profile werden im Kapitel 5.3.2 mit numerischen Simulationen verglichen.

Bevor NOCON-Faktoren aus den Messungen extrahiert werden können, muss das Stickstoffdioxid-Profil um die Diffusion bereinigt werden. Dazu wurde eine Korrektur für eine Diffusion erster Ordnung auf die Profile angewendet. Anschließend konnten die experimentell und aus Simulationen erhaltenen NOCON-Faktoren miteinander verglichen werden.

Den Abschluss der Untersuchung der Ethan-Oxidation bildet die Analyse der zeitlichen Entwicklung weiterer Substanzen durch numerische Simulationen.

5.3.1 Beobachtete OH- und NO₂-Profile

Die Untersuchungen zur Ethan-Oxidation wurden analog zu denen der Oxidation von Wasserstoffperoxid durchgeführt. Zur Bestimmung der NOCON-Faktoren musste aber, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, gelten, dass das Hydroxyl-Radikal zum überwiegenden Teil mit dem Ethan reagiert. Aus diesem Grund wurde die Wasserstoffperoxid-Konzentration auf $3.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ erniedrigt und eine Ethan-Konzentration von $1.0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ verwendet. Die Experimente wurden bei NO-Konzentrationen von 2.0, 6.0 und $12 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ durchgeführt. Als Badgas diente Sauerstoff, der soweit zugegeben wurde, dass ein Gesamtdruck von 50 mbar erreicht wurde. Dies entspricht einer Sauerstoff-Konzentration von $1.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Im Gegensatz zum Wasserstoffperoxidsystem, ist der Sauerstoff bei den Experimenten mit Ethan unbedingt erforderlich, damit die Oxidation ablaufen kann. Die Photolyse der beschriebenen Reaktionsmischung erzeugte Startkonzentrationen des Hydroxyl-Radikals von etwa $3.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Die Repetitionsrate des Photolyse-Lasers wurde für die Untersuchungen bei einer NO-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ auf ½ Hz reduziert. Experimente mit den anderen Konzentrationen wurden mit einer Repetitionsrate von 1 Hz durchgeführt. Hintergrund für die Änderung ist die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit derjenigen Reaktionen, die unter Beteiligung von NO ablaufen, und die sich daraus ergebende längere Zeitspanne, die bis zum Erliegen der Oxidation erforderlich ist. Wird das untersuchte Reaktionssystem langsamer, gewinnen andere Prozesse an Bedeutung. Dabei kann es sich zum Beispiel um die Reaktionen mit Produkten der Oxidation handeln. Die Experimente bei der geringen NO-Konzentration sind davon stärker betroffen als die Experimente mit den höheren Konzentrationen. Bei einer geringen Stickstoffdioxid-Konzentration wird der Mechanismus langsamer durchlaufen, und die Ausbeute an Reaktionsprodukten ist höher. Die geringere Repetitionsrate sorgt für einen stärkeren Austausch der Reaktionsmischung und somit für niedrigere Konzentrationen der Reaktionsprodukte.

Die Untersuchungen des Abfalls der OH-Konzentration zu sehr geringen Reaktionszeiten wurden wieder mit den zeitlich hochaufgelösten Messungen durchgeführt. Der Abfall ist in allen drei Experimenten identisch, was, wie bei der Photooxidation von Wasserstoffperoxid, ein Indiz für die hohe Qualität der aufgezeichneten Profile ist.

Zu fortgeschrittenerer Reaktionszeit ist in der Abb. 5.15 ein sehr differenziertes Verhalten zu erkennen. Zuerst ist der Abfall des Hydroxyl-Radikals der folgenden Auftragungen für die hohe und die niedrige NO-Konzentration in etwa gleich. Während sich die OH-Konzentration des Experiments mit der hohen Konzentration durch diesen Abfall bis auf die Nachweisgrenze abbaut, setzt bei der niedrigen NO-Konzentration bei etwa 8 ms die OH-Rückbildung deutlich ein. Durch die Rückbildung baut sich die OH-Konzentration nur sehr langsam ab. Selbst gegen Ende der Messung ist noch eine geringe Menge an Hydroxyl-Radikal vorhanden.

Bei einer NO-Konzentration von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ setzt die Rezyklierung des Hydroxyl-Radikals schon wesentlich früher ein. Zu erkennen ist das an dem langsameren Abbau der OH-Konzentration. Nach dem Kreuzen des Profils mit der geringen NO-Konzentration fällt die OH-Konzentration mit einer mittleren Geschwindigkeit ab.

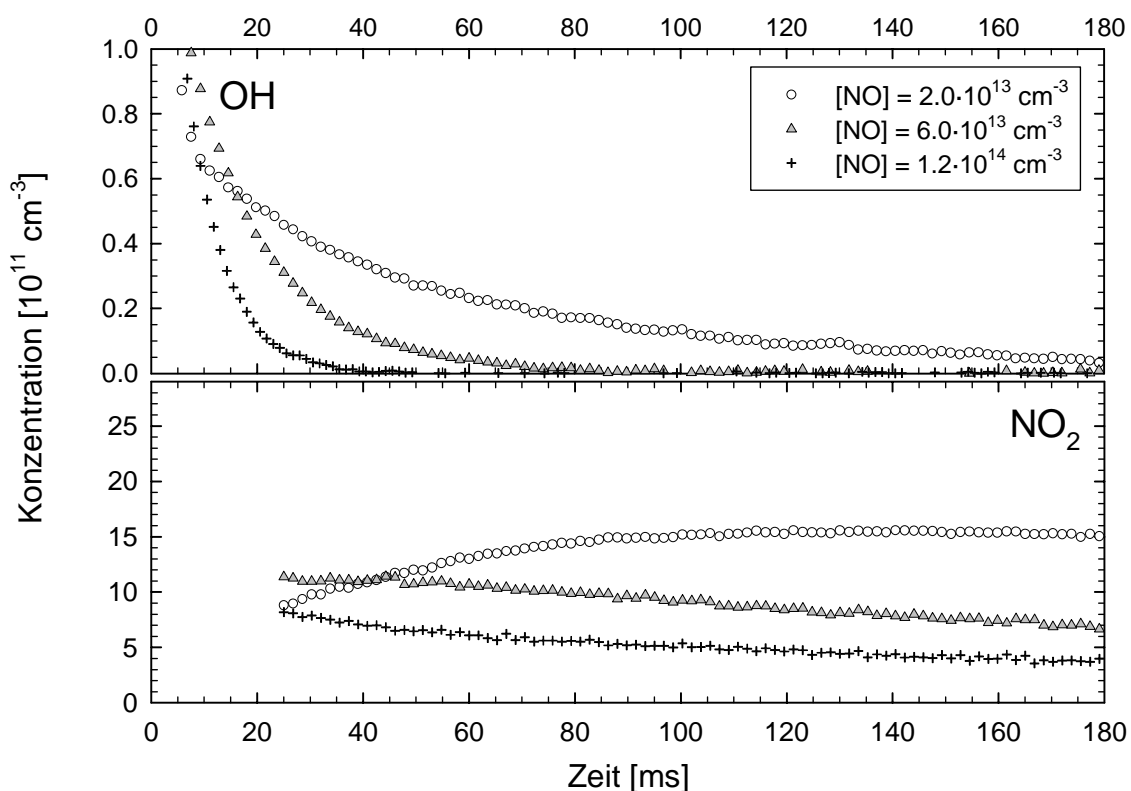


Abb. 5.15 Gemessene OH- und NO₂-Profile in der Photooxidation von Ethan bei verschiedenen NO-Konzentrationen.

Es soll hier nochmals betont werden, dass die verschiedenen Verläufe der OH-Konzentration auf die NO-abhängige Rückbildung des Hydroxyl-Radikals zurückzuführen sind und nicht etwa auf eine verminderte Abbaugeschwindigkeit des Hydroxyl-Radikals. Der Verbrauch des

Hydroxyl-Radikals wird maßgeblich durch die Konzentration des eingesetzten VOCs bestimmt. Dessen Konzentrationsänderungen reichen zur Erklärung der starken Variationen der OH-Profile nicht aus.

Die Stickstoffdioxid-Bildung ist auch in diesem Reaktionssystem an den Verlauf der OH-Konzentration gekoppelt. Verschwindet das Hydroxyl-Radikal schnell, ist auch die Stickstoffdioxid-Bildung schnell abgeschlossen und die vorhandene Stickstoffdioxid-Menge wird durch die Diffusion verringert.

Die gebildete Menge an Stickstoffdioxid ist nun stärker von der NO-Konzentration abhängig. Durch die Diffusion wird aber ein Vergleich der tatsächlich gebildeten Mengen verhindert. Nach Berichtigung der Kurvenverläufe durch eine Korrektur erster Ordnung, können in Kapitel 5.3.3 die tatsächlich gebildeten Mengen verglichen werden.

5.3.2 Vergleich mit mechanistischen Simulationen

Charakteristisch ist auch für dieses Reaktionssystem die Rezyklierung des Hydroxyl-Radikals. Durch die größere Anzahl der Reaktionen, die zur Beschreibung der Oxidation des Ethans erforderlich sind, und die in etwa gleichbleibende Zahl der Reaktionen, die für die Rezyklierung sorgen, wird der Mechanismus stärker durch die Reaktionen der Intermediate geprägt.

Der Mechanismus zur Simulation der Ethan-Oxidation ist im Anhang dargestellt. Die darin enthaltenen Reaktionen und Geschwindigkeitskonstanten wurden etablierten Datenbanken entnommen [Atkinson *et al.*, 2005; Sander *et al.*, 2003] oder wurden in dieser Arbeit bestimmt.

In den hier durchgeführten Untersuchungen zur Oxidation von VOCs sind besonders die Konzentrationen von dem Hydroperoxy-Radikal und Stickstoffdioxid wichtig, weil sich diese stark verändern und an zahlreichen Reaktionen beteiligt sind. Die Verzweigungen zum Zeitpunkt der maximalen Hydroperoxid-Konzentration sind von hohem Interesse, weil damit überprüft werden kann, ob die Reaktionen mit dem Hydroperoxid einen entscheidenden Beitrag zum Reaktionssystem liefern.

Simulationen mit den in der Bildunterschrift von Abb. 5.16 angegebenen Konzentrationen ergaben eine maximale Hydroperoxid-Konzentration 5 ms nach der Photolyse. Zu diesem Zeitpunkt betrug die Hydroperoxid-Konzentration $6.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ und die Stickstoffdioxid-Konzentration $2.7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Die sich daraus ergebenden Verzweigungsverhältnisse sind in der Abb. 5.16 grafisch dargestellt.

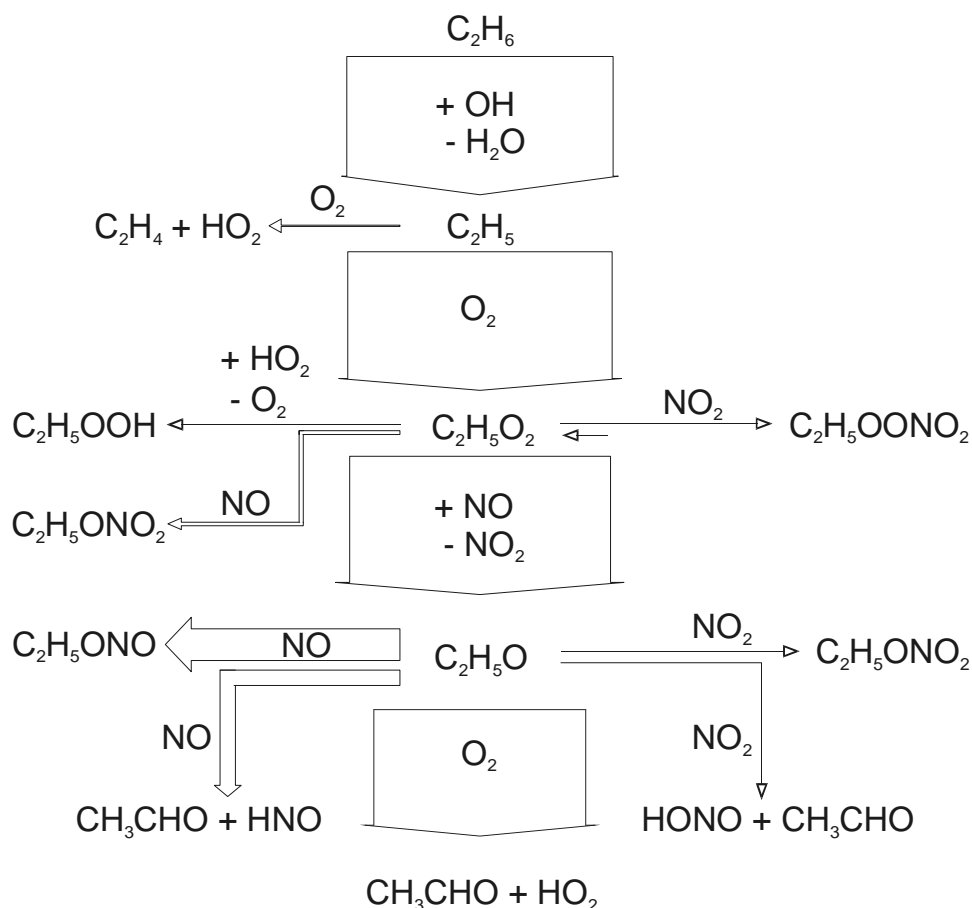


Abb. 5.16 Verzweungsverhältnisse in der Ethan-Oxidation dargestellt durch die Pfeildicke, die proportional zu dem Anteil ist, mit dem der entsprechende Reaktionskanal durchlaufen wird. Startkonzentrationen in cm^{-3} : $[\text{OH}]_0 = 3.4 \cdot 10^{11}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{Ethan}]_0 = 1.0 \cdot 10^{15}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.5 \cdot 10^{13}$. Die Verzweungsverhältnisse wurden für dieses Reaktionssystem mit den angegebenen Konzentrationen nach 5 ms berechnet, was eine HO_2 -Konzentration von $6.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ und eine NO_2 -Konzentration von $2.7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ergibt.

In der Grafik wird deutlich, dass unter diesen Bedingungen Ethanal das Hauptprodukt ist. In kleineren Mengen bildet sich Nitrit (RONO) und in noch geringerer Ausbeute Nitrat (RONO_2). Lediglich in Spuren werden Peroxynitrate (ROONO_2) gebildet. Diese Substanzen haben aufgrund ihrer thermischen Instabilität nur eine kurze Lebensdauer und zerfallen wieder zu den Edukten. Wie bereits erwähnt, gelten die Verzweungsverhältnisse nur unter den beschriebenen Konzentrationsverhältnissen. Im Reaktionsverlauf steigt die Stickstoffdioxid-Konzentration weiter an und die Reaktionen, an denen NO_2 beteiligt ist, gewinnen an Bedeutung.

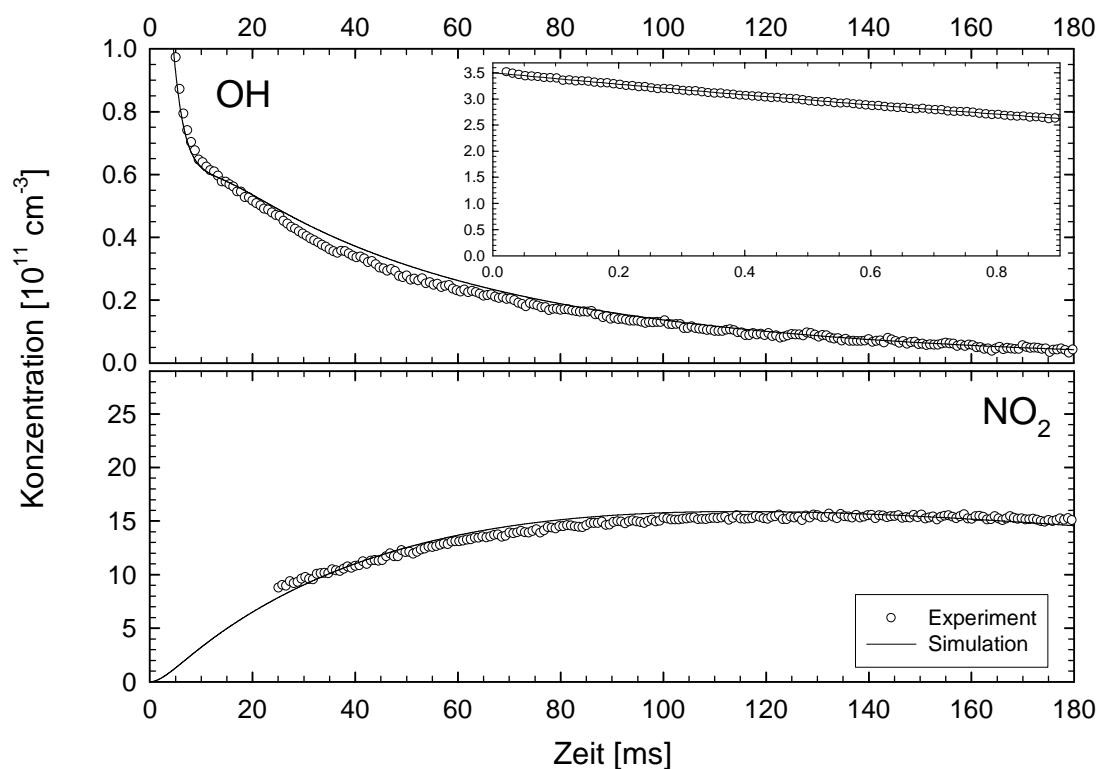


Abb. 5.17 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile in der Photooxidation von Ethan in Gegenwart von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO. Zur Vermeidung der Produktakkumulation wurde die Repetitionsrate des Photolyse-Lasers auf $\frac{1}{2}$ Hz reduziert.

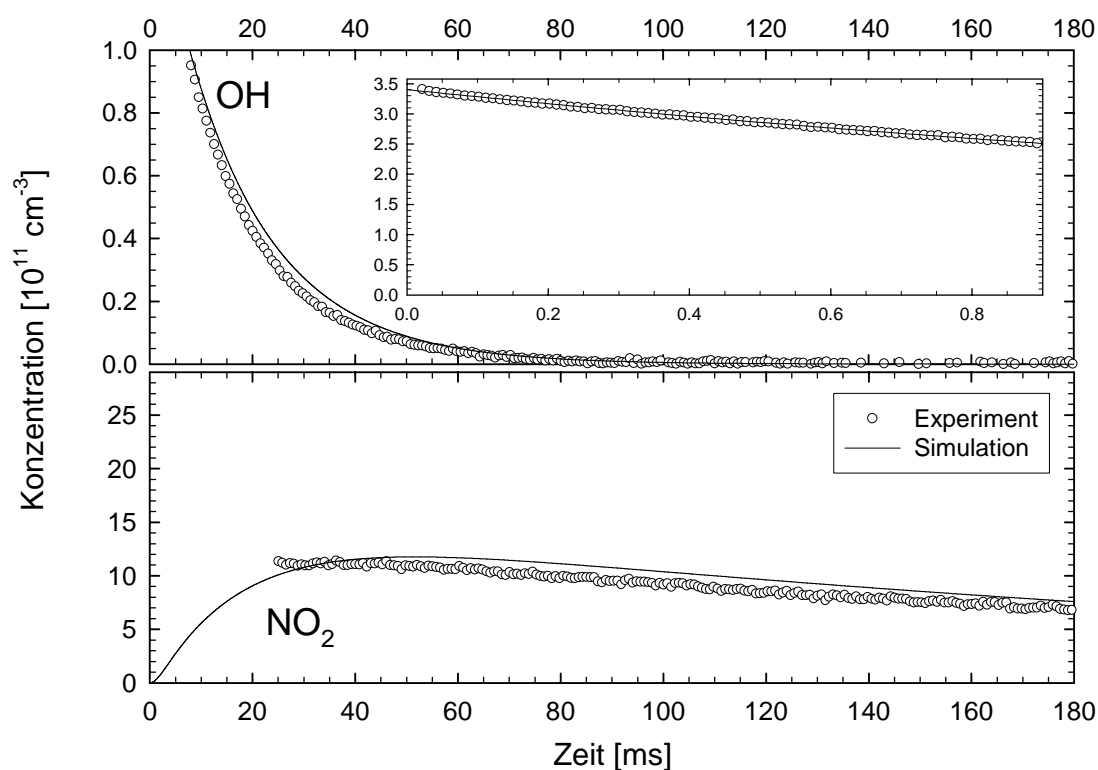


Abb. 5.18 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile in der Photooxidation von Ethan in Gegenwart von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO.

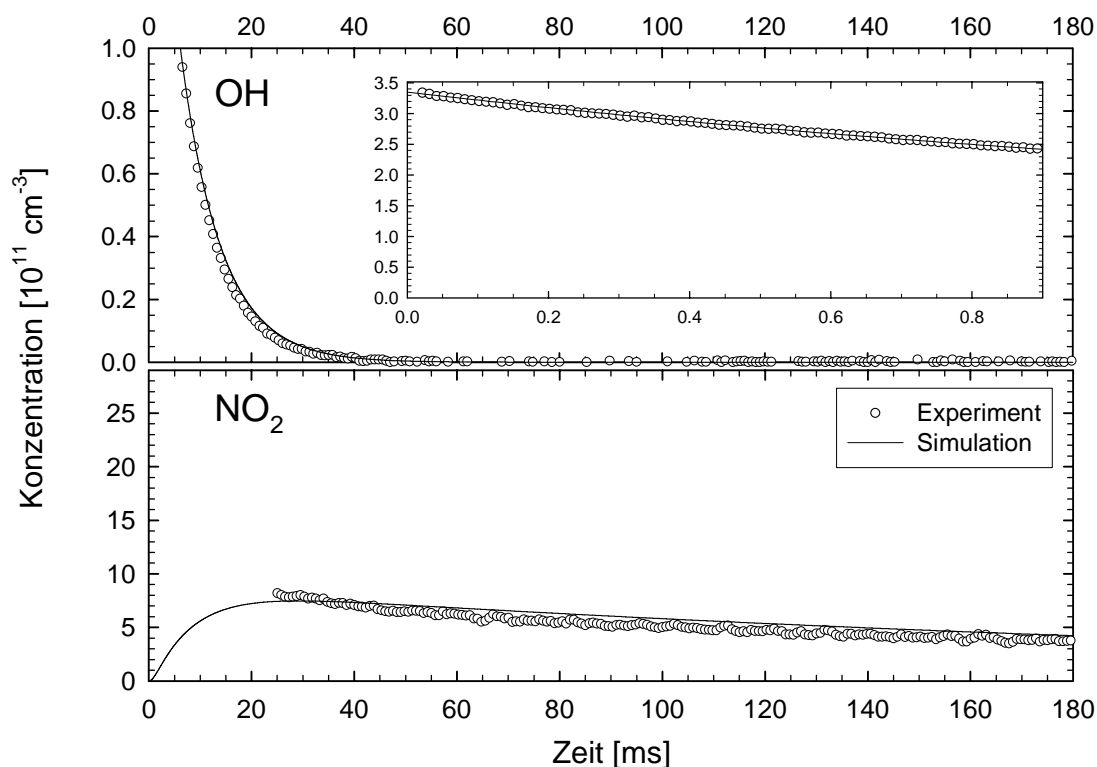


Abb. 5.19 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Ethan in Gegenwart von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$.

Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ist sehr gut. Da eine Übereinstimmung der beiden Schlüsselsubstanzen für eine Überprüfung des Mechanismus ausreichend ist, können mit den Simulationen die Konzentrationen der Substanzen ermittelt werden, deren Profile nicht direkt gemessen wurden. In Kapitel 5.3.5 wird die zeitliche Entwicklung atmosphärisch relevanter Substanzen berechnet und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

5.3.3 Korrektur des NO₂-Verlusts durch Diffusion

Durch die in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Untersuchungen der HNO₃-Photolyse konnte die Diffusion des Stickstoffdioxids aus dem Nachweisvolumen heraus bewiesen werden.

Sollen für die hier untersuchten Substanzen NOCON-Faktoren bestimmt werden, muss das gemessene Stickstoffdioxid-Profil um die Diffusion berichtigt werden, um die insgesamt gebildete Stickstoffdioxid-Menge zu erhalten.

Es wurden in dieser Arbeit zwei Verfahren eingesetzt, um die Gesamtmenge an Stickstoffdioxid zu berechnen. Die genaue Bestimmung der Stickstoffdioxid-Menge ist nur möglich, wenn für das untersuchte Reaktionssystem ein Mechanismus bekannt ist. In diesem Fall

können Simulationen durchgeführt werden, in denen die Geschwindigkeit der Stickstoffdioxid-Diffusion auf Null gesetzt wird. Diesen Simulationen kann direkt die tatsächlich gebildete Menge an Stickstoffdioxid entnommen werden.

Vollständige Mechanismen sind aber zur Zeit noch nicht für die komplizierteren Reaktionssysteme verfügbar. In diesem Fall muss versucht werden, die gemessenen Konzentrationsprofile so zu korrigieren, dass die insgesamt gebildeten Mengen an Stickstoffdioxid erhalten werden. Da in Kapitel 5.1.1 durch die Photolyseexperimente festgestellt wurde, dass es sich um eine Diffusion erster Ordnung mit einer Geschwindigkeit von 4 s^{-1} handelt, konnte Gleichung 4.10 zur Korrektur der Profile aufgestellt werden:

$$[\text{NO}_2]_{\text{real}} = [\text{NO}_2]_{\text{mess}} / \exp(-4t)$$

Um die Wirksamkeit der Korrektur zu testen, wurden mit dem Mechanismus der Ethan-Oxidation Simulationen ohne Stickstoffdioxid-Diffusion durchgeführt und diese mit den korrigierten experimentellen Profilen verglichen. Das Ergebnis ist in den Abb. 5.20, Abb. 5.21 und Abb. 5.22 gezeigt.

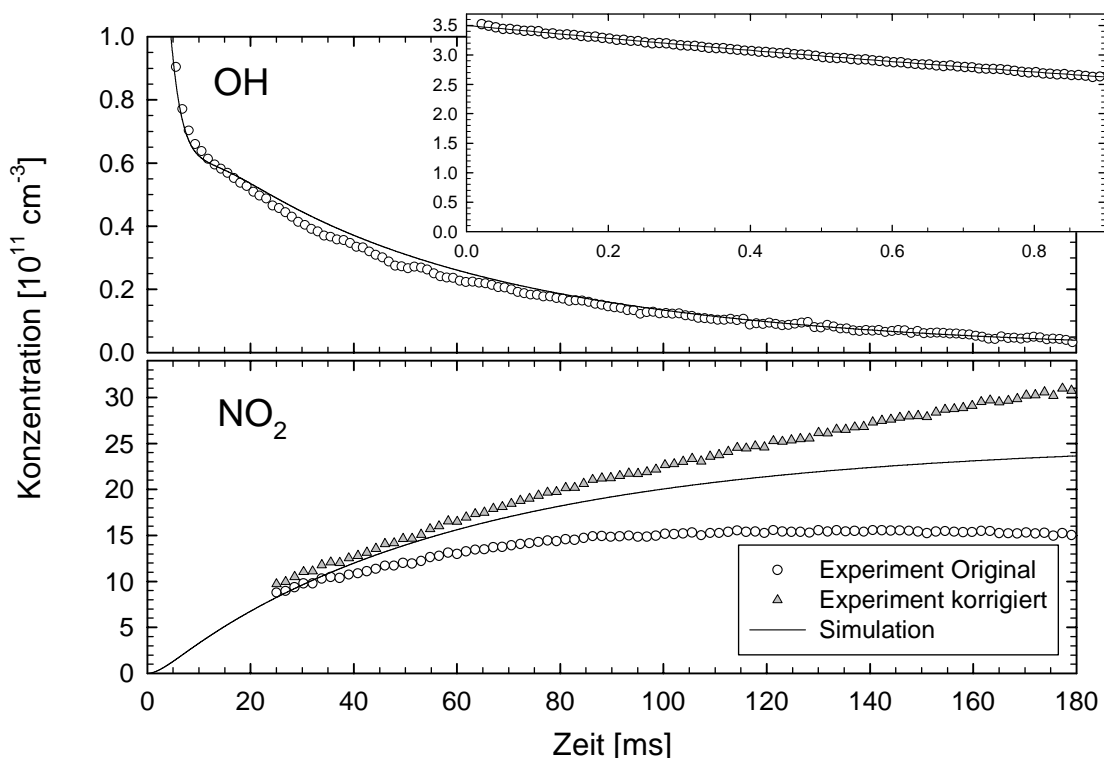


Abb. 5.20 Simulation ohne Diffusion und Experiment mit Original- sowie korrigiertem NO_2 -Profil für die Ethan-Oxidation in Gegenwart von $2.0 \cdot 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ NO. Zur Reduzierung der Produktakkumulation wurde die Repetitionsrate des Photolyse-Lasers auf $\frac{1}{2}\text{ Hz}$ gesenkt.

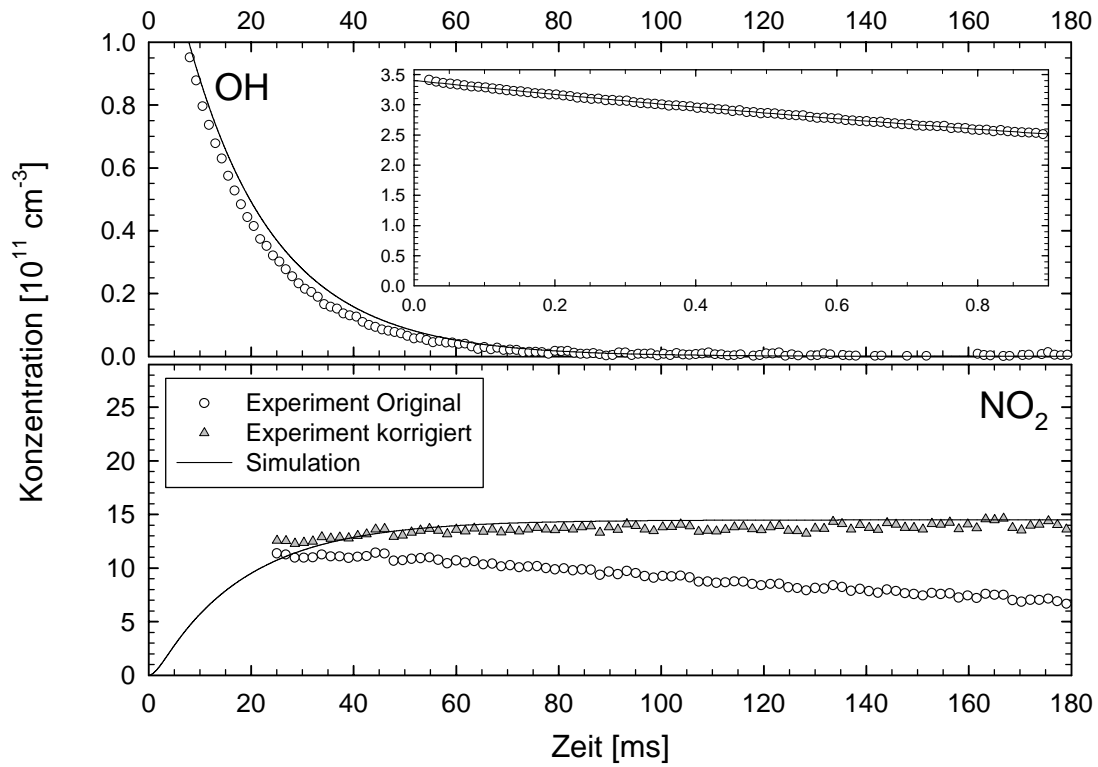


Abb. 5.21 Simulation ohne Diffusion und Experiment mit Original- sowie korrigiertem NO_2 -Profil für die Ethan-Oxidation in Gegenwart von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$.

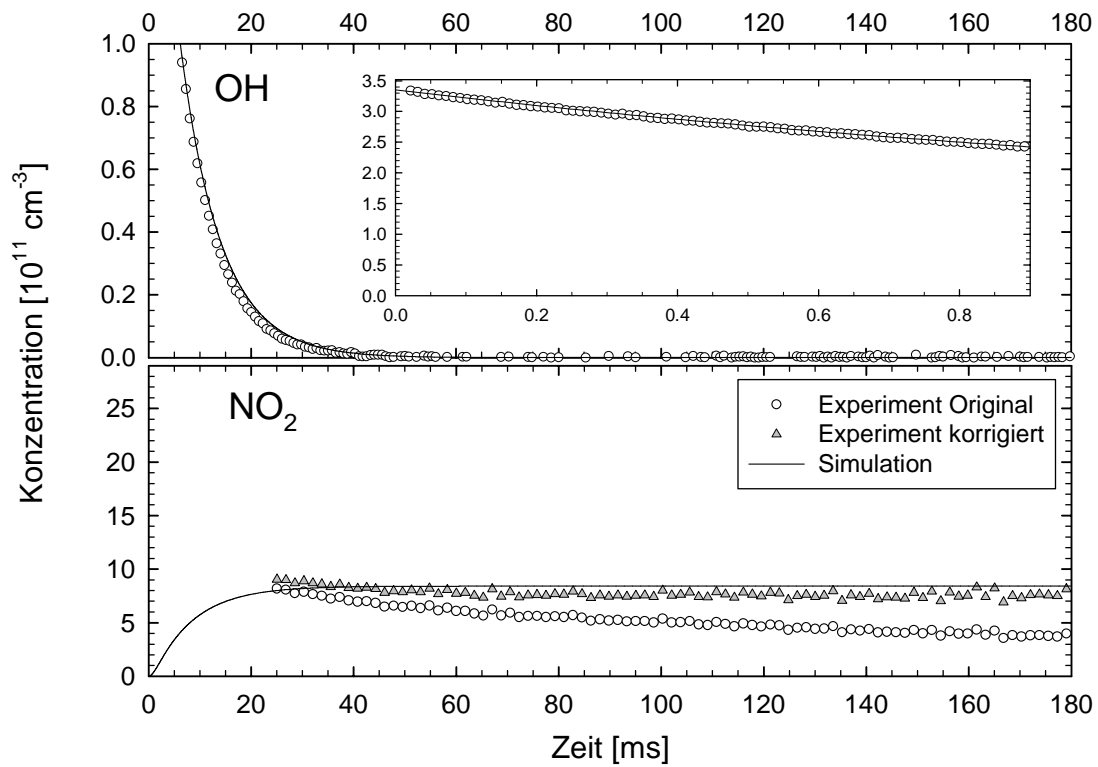


Abb. 5.22 Simulation ohne Diffusion und Experiment mit Original- sowie korrigiertem NO_2 -Profil für die Ethan-Oxidation in Gegenwart von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$.

Die Kurvenverläufe der Experimente bei mittlerer und hoher NO-Konzentration zeigen eine gute Übereinstimmung von korrigiertem und simuliertem Profil. Bei einer NO-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ zeigt sich dagegen eine deutliche Abweichung, die mit fortschreitender Zeit immer größer wird. Zurückzuführen ist das auf die Korrektur. Gleichung 4.10 gilt nur bei einer ungestörten Diffusion erster Ordnung. Für die höheren Konzentrationen ist diese Bedingung ausreichend erfüllt, weil die Bildung des Stickstoffdioxids schnell abgeschlossen ist und es dann nur noch diffundiert.

Bei einer NO-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ dagegen wird über den gesamten Zeitbereich Stickstoffdioxid gebildet. Gegen Ende der Messung besteht die gemessene Stickstoffdioxid-Menge nur aus einem kleinen Teil Stickstoffdioxid, der einige Milisekunden nach dem Photolysepuls gebildet wird, aber einem großen Teil, der erst danach gebildet wird. Die für Gleichung 4.10 angenommene Näherung gilt in diesem Fall nicht mehr. Daher müsste bestimmt werden, wann welche Mengen an NO_2 gebildet werden, diese in ausreichend kleine Zeitbereiche zusammengefasst und das NO_2 der einzelnen Zeitbereiche separat um die Diffusion berichtigt werden. Dies ist erforderlich, weil sich das gemessene NO_2 aus Anteilen ergibt, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten gebildet werden und somit auch unterschiedlich stark durch die Diffusion verkleinert werden. Die Korrektur-Formel differenziert aber nicht für die verschiedenen Bildungszeiten, sondern benutzt nur die Reaktionszeit. Dem später gebildeten Stickstoffdioxid wird also eine zu lange Diffusionszeit und damit ein zu großer Korrekturfaktor zugeordnet. Das Ergebnis ist eine zu große Stickstoffdioxid-Konzentration.

NOCON-Faktoren wurden daher nur aus den Experimenten mit den höheren Konzentrationen bestimmt.

5.3.4 Herleitung und Analyse der NOCON-Faktoren

Die NOCON-Faktoren des Ethan-Abbaus wurden aus Experimenten ermittelt und mit denen aus Simulationen verglichen. Der bekannte Mechanismus des Reaktionssystems macht diesen Vergleich möglich, der zur Überprüfung der experimentell bestimmten NOCON-Faktoren dient.

Die Simulationen wurden, soweit möglich, für allgemeingültige Bedingungen durchgeführt. Dazu wurde die Diffusion von Hydroxyl-Radikal und Stickstoffdioxid aus dem Mechanismus herausgenommen. Da in den Simulationen auch der Verbrauch an Ethan berechnet wird, konnte der NOCON-Faktor der Simulationen direkt über den Verbrauch des eingesetzten VOCs berechnet werden.

Aus den Experimenten wurde der Ethan-Verbrauch, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, aus der integralen OH-Menge erhalten. Der in dem Kapitel 4.4 beschriebene notwendige Abbruch der OH-Integration wurde für die Photooxidation von Ethan bei Experimenten mit einer NO-Konzentration von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ auf 110 ms gesetzt. In Experimenten mit einer Konzentration von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ wurde das OH-Integral nach 60 ms abgebrochen.

Die NOCON-Faktoren aus Experimenten und Simulationen sind in Abb. 5.23 grafisch dargestellt.

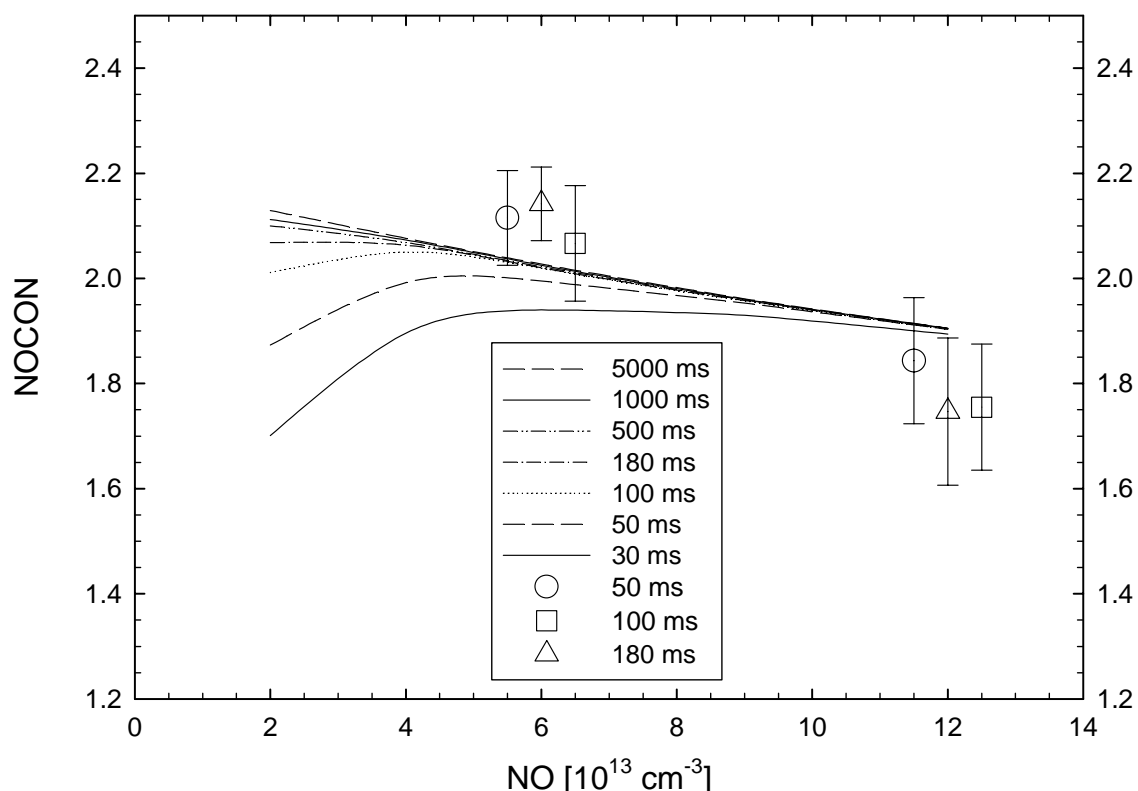


Abb. 5.23 Zeit- und NO-abhängige NOCON-Faktoren der Photooxidation von Ethan aus Simulationen und Experimenten. Faktoren aus Simulationen wurden als Kurven, experimentelle als Punkte eingezeichnet. Die NOCON-Faktoren für 50 ms wurden zu etwas niedrigeren und für 100 ms zu höheren Konzentrationen verschoben, damit die Fehlerbereiche zu den jeweiligen Zeiten unterscheidbar sind.

Auffällig ist die Tatsache, dass der NOCON-Faktor größer als 2 wird. Mit der reinen Oxidation von Ethan ist dieser Wert nicht zu erklären. In den hier durchgeführten Experimenten wird Wasserstoffperoxid als Vorläufersubstanz für die Hydroxyl-Radikale benutzt. In Kapitel 5.2 ist ausführlich beschrieben worden, dass die Oxidation dieser Substanz unter NO-reichen Bedingungen ebenfalls Stickstoffdioxid erzeugt. Die im Vergleich zu anderen VOCs langsamere Oxidation des Ethans bewirkt, dass das Hydroxyl-Radikal stärker das Wasserstoffperoxid angreifen kann. Das aus diesem Angriff gebildete Stickstoffdioxid

erhöht die insgesamt erzeugte Menge, aber der Verbrauch an VOC wird durch die Umsetzung von Wasserstoffperoxid nicht erhöht. Der NOCON-Faktor ist in Kapitel 4.2 definiert worden als:

$$\text{NOCON} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta[\text{VOC}]}$$

Wird die gebildete Menge an Stickstoffdioxid erhöht, aber der dazu erforderliche Verbrauch an VOC nicht berücksichtigt, steigt der NOCON-Faktor. Die Anwendung der NOCON-Faktoren zur Charakterisierung der Oxidation von komplizierteren VOCs, zum Beispiel mit höherem Molekulargewicht oder mit Heteroatomen, wird durch die störende Oxidation von Wasserstoffperoxid nicht gefährdet, weil diese VOCs weitaus schneller mit dem Hydroxyl-Radikal reagieren.

Die Photooxidation von Ethan benötigt nach Abb. 5.23 bei niedrigeren NO-Konzentrationen wesentlich mehr Zeit, bis der Kettenmechanismus zum Stillstand kommt, als bei höheren Konzentrationen. Da NO in dem Reaktionsablauf der Ethan-Oxidation für die Reaktionen mit dem Ethylperoxy- und Hydroperoxy-Radikal benötigt wird, kann eine höhere NO-Konzentration die gesamte Oxidation beschleunigen. Gleichzeitig sorgt eine höhere NO-Konzentration für einen kleineren NOCON-Faktor. Erklärt werden kann das mit den Verzweigungen des Reaktionsmechanismus, die in Abb. 5.16 dargestellt sind. Der Reaktionszweig, der zur Bildung von Ethanal und Hydroperoxy-Radikal führt, steht in Konkurrenz zu den Abbruchreaktionen mit NO. Während aus dem Hydroperoxy-Radikal durch die Reaktion mit NO Stickstoffdioxid gebildet und der NOCON-Faktor erhöht wird, wird durch die Abbruchreaktionen kein Stickstoffdioxid erzeugt. Eine Erhöhung der NO-Konzentration bewirkt eine Veränderung der Verzweigungen, die den Anteil der Abbruchreaktionen erhöht. Im Gegensatz dazu wird der Anteil an Hydroxyl-Radikalen und Stickstoffdioxid, der durch die Reaktion von NO mit dem Hydroperoxy-Radikal gebildet wird, durch die NO-Konzentration nicht entscheidend beeinflusst. Da dem Hydroperoxy-Radikal keine anderen bedeutenden Reaktionskanäle zur Verfügung stehen, wirkt sich eine Konzentrationserhöhung nur in der schon erwähnten schnelleren Geschwindigkeit signifikant aus.

Die experimentell erhaltenen NOCON-Faktoren zeigen im Vergleich zu den aus Simulationen erhebliche Fehler. Prozentual liegen die Fehler aber immer unter 10 %, was dem angestrebten Fehlerbereich entspricht.

Die NOCON-Faktoren aus Experimenten mit NO-Konzentrationen von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ liegen zum Teil deutlich über denen aus Simulationen. Eine Erklärung dafür gibt der Vergleich von simulierten und experimentellen Profilen in Abb. 5.21. Das OH-Profil der Messung ist im

Zeitbereich von 20 bis 50 ms etwas kleiner als das der Simulation. Die Abweichung selber ist gering. Entscheidend ist aber die Fläche, die sich zwischen Experiment und Simulation ergibt. Diese reicht aus, die integrale OH-Menge zu verkleinern und damit den NOCON-Faktor zu erhöhen.

Bei der hohen NO-Konzentration kehrt sich das Verhältnis um. In diesem Fall sind die Faktoren aus Simulationen größer als die experimentellen. Ein Vergleich der Profile in Abb. 5.22 gibt auch hier Aufschluss über die Ursachen. Die OH-Profile von Experiment und Simulation liegen bei einer NO-Konzentration von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, im Gegensatz zu den Messungen mit $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, nahezu übereinander. Das Stickstoffdioxid-Profil liegt bei Experimenten mit beiden Konzentrationen etwas unter der Simulation. Während bei $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ die geringere Menge des Stickstoffdioxids durch das kleinere OH-Integral überkompensiert wird, wirkt sich die kleinere Stickstoffdioxid-Konzentration bei Experimenten mit der hohen NO-Konzentration voll aus. Als Ergebnis liegen die experimentellen NOCON-Faktoren einmal über und einmal unter denen aus Simulationen.

5.3.5 Produktanalyse durch Simulationen

Die Kenntnis des Reaktionsmechanismus ermöglicht die Simulation von Konzentrationsprofilen derjenigen Substanzen, die durch den Mechanismus gebildet werden, die aber in den Experimenten nicht direkt gemessen werden konnten. Die so erhaltenen Produktstudien ermöglichen wichtige Erkenntnisse über die zeitliche Entwicklung von Substanzen und deren absolut gebildeten Mengen. Darüber hinaus liefert die Auftragung der Produkte des Reaktionssystem in Abb. 5.24 und Abb. 5.25 einen Überblick über die Verteilung der einzelnen Substanzen.

Damit die simulierten Profile möglichst allgemeingültig sind, wurden die Diffusion des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxid nicht zugelassen. Beide Diffusionen sind reaktorspezifische Eigenschaften.

Da sich die Konzentration kurz nach dem Start durch die Photolyse stark ändern, aber die Endkonzentrationen ebenso interessant sind, werden die Konzentrationsprofile für zwei Zeitbereiche dargestellt.

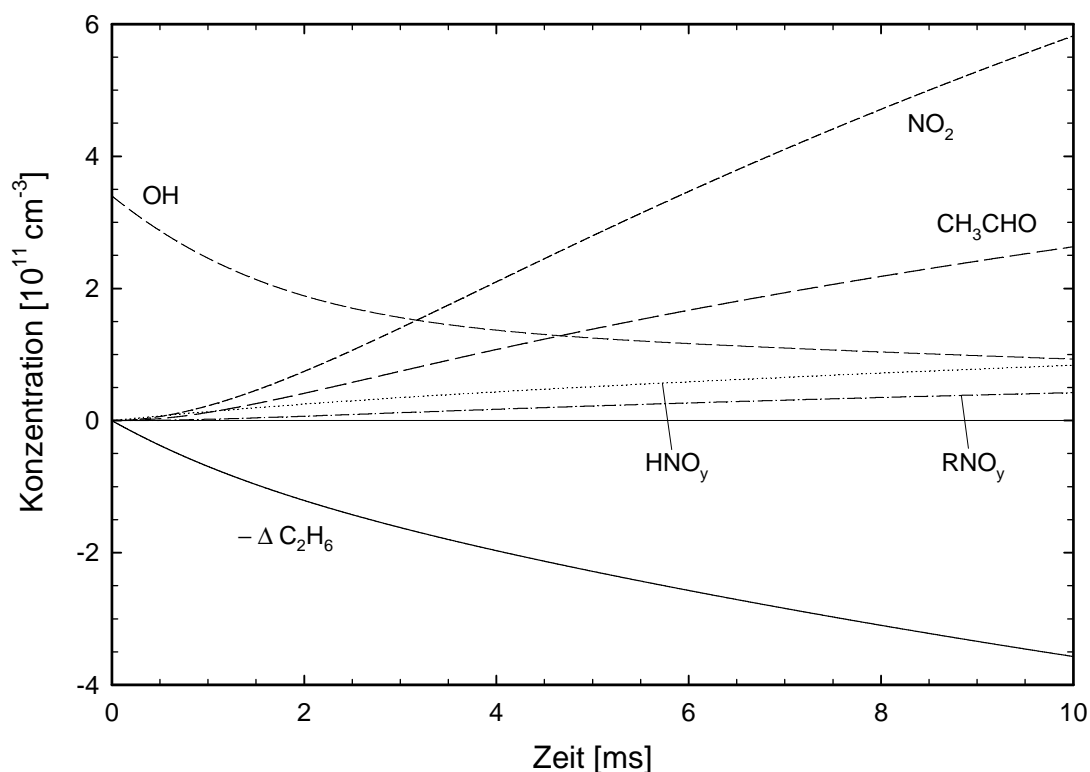


Abb. 5.24 Simulierte Konzentrationen der Produkte des OH-induzierten Abbaus von Ethan bis 10 ms. $-\Delta C_2H_6$ bezeichnet den Verbrauch an Ethan. HNO_y ist die Summe aus $[HNO]$, $[HONO]$ und $[HONO_2]$. RNO_y summiert über $[C_2H_5ONO]$, $[C_2H_5ONO_2]$, $[C_2H_5OONO_2]$ und $[CH_3C(O)OONO_2]$. Startkonzentrationen in cm^{-3} : $[OH]_0 = 3.4 \cdot 10^{11}$; $[Ethan]_0 = 1.0 \cdot 10^{15}$; $[H_2O_2]_0 = 3.5 \cdot 10^{13}$; $[NO]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[O_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$; $p = 50$ mbar.

Zur besseren Übersicht sind in Abb. 5.24 die Abbruchreaktionen mit ähnlichen Produkten in Gruppen zusammengefasst und die durch sie erzeugten Produktkonzentrationen addiert worden. Mit HNO_y werden die Stickstoffsäuren zusammengefasst. Dazu gehören die hyposalpetrige Säure (HNO), die salpetrige Säure ($HONO$) und die Salpetersäure ($HONO_2$). Ethylnitrit (C_2H_5ONO), Ethylnitrat ($C_2H_5ONO_2$), Ethylpernitrat ($C_2H_5OONO_2$) und PAN (Peroxyacetylnitrat oder $CH_3C(O)OONO_2$) werden zu RNO_y zusammengefasst.

Die Zusammenfassung verdeutlicht, dass die Produkte der Oxidation etwa in der doppelten Menge wie die der Abbruchreaktionen gebildet werden. Ein Drittel der Hydroxyl-Radikale wird durch die Abbruchreaktionen abgefangen, aber zwei Drittel sorgen über die Bildung des Hydroperoxy-Radikals für die Fortpflanzung des Kettenmechanismus.

Deutlich ist in Abb. 5.25 zu erkennen, dass kleine Mengen an Hydroxyl-Radikal wesentlich größere Mengen an Produkten erzeugen. Die Zeitverzögerung, die zwischen der Abreaktion des Hydroxyl-Radikals und der Bildung der Oxidations-Produkte existiert, wird in der Auftragung bis 10 ms gut erkennbar. Während das Ethan sofort verbraucht wird, benötigen

die Produkte etwa 1 ms bis deren Bildung merklich einsetzt. Nach der Abreaktion des Hydroxyl-Radikals müssen die Intermediate zumindest zweimal reagieren bis zum Beispiel das Stickstoffdioxid erzeugt worden ist.

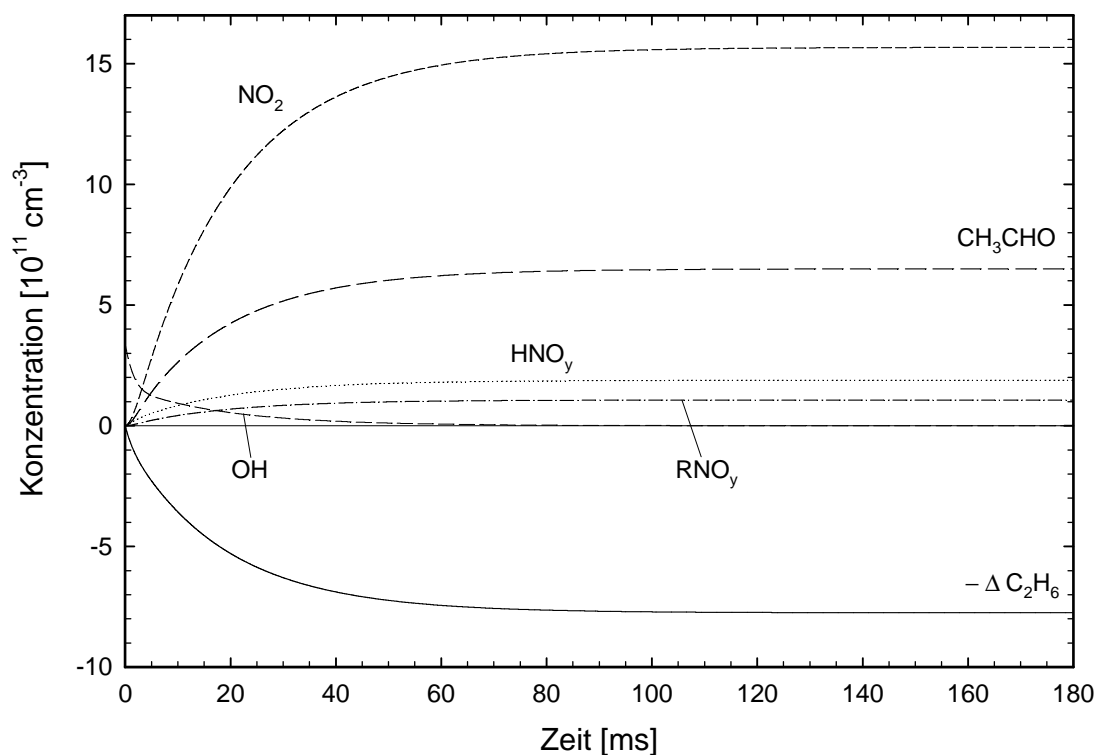


Abb. 5.25 Simulierte Konzentrationen der Produkte des OH-induzierten Abbaus von Ethan bis 180 ms. Siehe Abb. 5.24 für Startkonzentrationen und Abkürzungen.

Der Auftragung bis 180 ms ist zu entnehmen, dass nach dem Kettenstart durch die photolytische Erzeugung des Hydroxyl-Radikals etwa 130 ms verstreichen müssen, bis die Kettenreaktionen zum Stillstand kommen. Der Abbruchzeitpunkt des Radikalkettenmechanismus ist erreicht, wenn sich die Stickstoffdioxid-Konzentration nicht mehr verändert. Stickstoffdioxid ist ein Hauptprodukt der Oxidation und müsste beim Durchlaufen des Mechanismus gebildet werden.

5.4 OH-induzierte Oxidation von Propan

Propan ist für kinetische Untersuchungen in der Gasphase nahezu perfekt geeignet. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal ist so hoch, dass die Propan-Oxidation auch bei niedrigen NO-Konzentrationen schnell abgeschlossen ist.

Etwas nachteilig ist die Angriffsmöglichkeit des Hydroxyl-Radikals an zwei verschiedenen Positionen des Moleküls. Die dadurch gebildeten primären und sekundären Radikale müssen

in den Simulationen separat berücksichtigt werden, wodurch der Mechanismus etwas aufwändiger wird. Die Hauptreaktionen des Mechanismus sind in der folgenden Abbildung gezeigt.

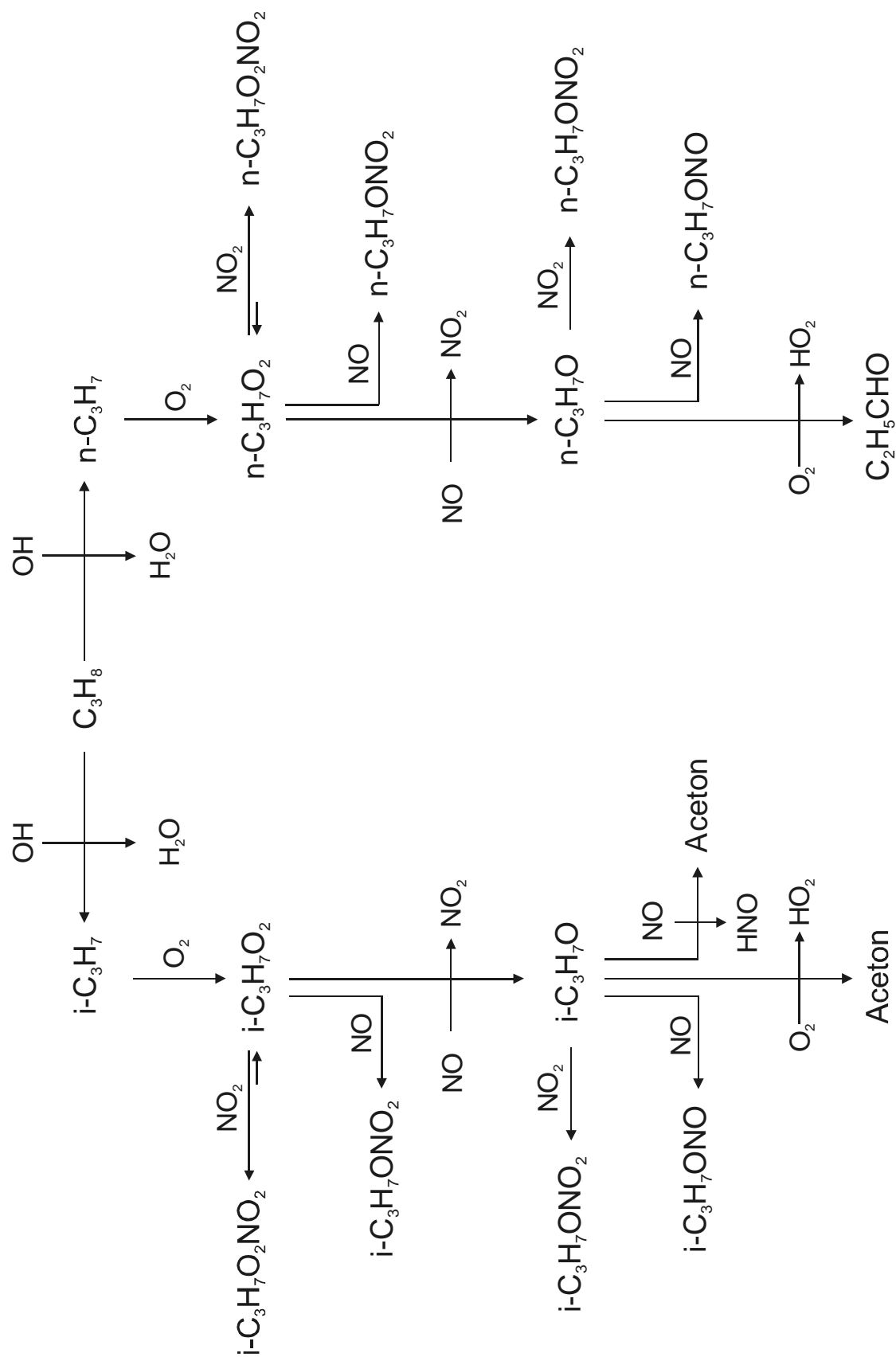


Abb. 5.26 Reaktionen des Propan-Abbaus unter NO_x -reichen Bedingungen.

5.4.1 Beobachtete OH- und NO₂-Profile

Zur Untersuchung der Photooxidation von Propan wurden im Reaktor analoge Gas-mischungen zur Ethan-Oxidation hergestellt, wobei Ethan durch Propan mit einer Konzentration von $9.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ersetzt wurde. Wasserstoffperoxid wurde mit Konzentrationen von etwa $3.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ eingesetzt. Der Einfluss von NO auf das Reaktionssystem wurde durch Experimente mit den Konzentrationen von 2.0, 6.0, und $12 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ untersucht. Als Badgas diente Sauerstoff, der der Reaktionsmischung hinzugefügt wurde, bis 50 mbar erreicht waren. Die Photolyse der beschriebenen Gasmischungen erzeugte Hydroxyl-Radikal in Konzentrationen von $3.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Zum besseren Vergleich der Experimente bei verschiedenen NO-Konzentrationen werden in der folgenden Grafik Experimente bei allen drei Konzentrationen zusammen aufgetragen.

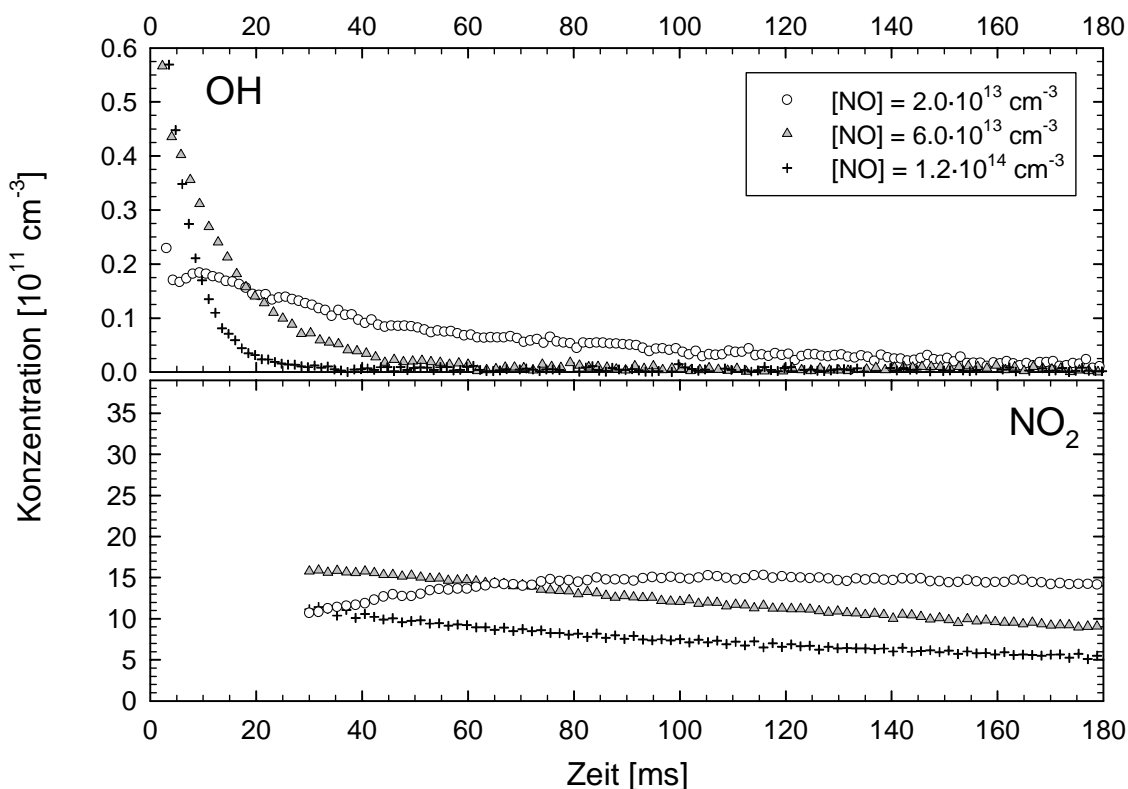


Abb. 5.27 Gemessene OH- und NO₂-Profile in der Photooxidation von Propan bei verschiedenen NO-Konzentrationen.

Mit der Ausnahme des Experiments bei einer NO-Konzentrationen von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ fallen die OH-Profile stetig bis zur Nachweisgrenze ab. Bei der niedrigen NO-Konzentration steigt die OH-Konzentration nach etwa 4 ms wieder an, um ein lokales Maximum bei etwa 10 ms zu erreichen. Nach dem Maximum verringert sich die OH-Konzentration nur sehr langsam und

erreicht erst gegen Ende des gezeigten Kurvenverlaufs die Nachweisgrenze. Das Auftreten des Maximums zeigt an, dass in diesem Zeitbereich die Rückbildung des Hydroxyl-Radikals größer ist als seine Verbrauchsprozesse. Zu erklären ist die hohe Rückbildung durch den im Anhang beschriebenen Mechanismus. Eine Rolle spielen dabei eine ausreichend hohe Geschwindigkeitskonstante für den Angriff des Hydroxyl-Radikals an den VOC, eine rasch ablaufende Oxidation und eine nur kleine Verzweigung in die Abbruchreaktionen.

Bei den Experimenten mit den beiden anderen NO-Konzentrationen zeigt sich das schon bekannte Schema. Die Rückbildung von Hydroxyl-Radikal führt zu einer Verringerung seiner Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der NO-Konzentration. Dadurch wird die Nachweisgrenze bei einer NO-Konzentration von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bei etwa 80 ms erreicht und bei der höheren Konzentration bei etwa 30 ms.

Wie bei den schon untersuchten Reaktionssystemen, so ist auch in der Photooxidation von Propan die Stickstoffdioxid-Bildung an den Konzentrationsverlauf des Hydroxyl-Radikals gekoppelt. Bei niedrigen NO-Konzentrationen ist die Konzentration des rückgebildeten Hydroxyl-Radikals gering, aber über den gesamten beobachteten Zeitbereich vorhanden. Dementsprechend ist die Stickstoffdioxid-Bildung im Vergleich zu den Experimenten mit einer höheren NO-Konzentration langsamer und über den gesamten Zeitbereich verteilt. Höhere NO-Konzentrationen führen zu einer Komprimierung der Stickstoffdioxid-Bildung auf einen kleineren Zeitbereich.

Die Diffusion des Stickstoffdioxid verhindert den Vergleich seiner absolut gebildeten Mengen. Es deutet sich aber an, dass bei niedrigen NO-Konzentrationen deutlich mehr Stickstoffdioxid gebildet wird als bei höheren. Nach der Korrektur der Stickstoffdioxid-Profile um die Diffusion (Kapitel 5.4.3) bestätigt sich diese Vermutung.

5.4.2 Vergleich mit mechanistischen Simulationen

Ebenso wie für Ethan wurde auch für Propan ein Mechanismus aufgestellt, um die gemessenen Profile zu überprüfen und nicht gemessene Konzentrationsprofile zu simulieren. Der Mechanismus wurde wie in Kapitel 3.3 beschrieben aufgestellt. Es konnten leider nicht alle Geschwindigkeitskonstanten der benötigten Reaktionen den allgemein akzeptierten Datenbanken von *Sander* [2003] und *Atkinson* [2005] entnommen werden. Bei den Reaktionen, deren Geschwindigkeitskonstanten aus anderen Quellen stammen, handelt es sich aber zumeist um Reaktionen, die nur einen kleinen Einfluss auf die Konzentrationsprofile haben.

Der aufgestellte Mechanismus umfasst etwa 50 Reaktionen (im Anhang aufgelistet). Da der Oxidationsablauf anhand der aufgelisteten Reaktionen nur schwierig zu erkennen ist, wurden die Verzweigungen für die Weiterreaktionen der erzeugten Propyl-Radikale berechnet.

Abb. 5.28 gilt für eine NO-Konzentration von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und Sauerstoff in einer Konzentration von $1.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Stickstoffdioxid-Konzentration wurde für das Schaubild mit $3.0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ angenommen. Das entspricht einer Konzentration, wie sie gegen Ende der Beobachtungszeit oder durch eine leichte Akkumulation des Stickstoffdioxids durch wiederholte Photolyse des Reaktionsgemisches vorliegt. In dem Flussdiagramm kann also die mögliche Wirkung von akkumuliertem Stickstoffdioxid abgeschätzt werden. Selbst die hohe Stickstoffdioxid-Konzentration von $3.0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ führt nicht zu einer Verschiebung der Verzweigungen hin zu den Abbruchreaktionen. Es werden lediglich geringe Mengen an Nitraten und Pernitraten gebildet. Die Bildung der Pernitrate ist darüber hinaus reversibel, das heißt, sie zerfallen aufgrund thermischer Instabilität wieder in die Edukte.

Für den Abbruch der Reaktionskette sorgen unter diesen Bedingungen die Reaktionen mit NO. Durch die Reaktion der Alkoxy-Radikale mit NO werden Nitrite in deutlichen Mengen gebildet.

Hauptprodukte der Oxidation bleiben aber Aceton und in kleineren Mengen Propanal. Durch die bevorzugte Bildung eines sekundären Radikals wird Aceton in größeren Mengen gebildet. Die Überprüfung des Mechanismus mit Experimenten geschieht durch die Simulation von Konzentration-Zeit-Profilen mit dem Programm GEPASI. Die dazu benötigten Startkonzentrationen wurden den kinetischen Untersuchungen bzw. dem Steuerprogramm des Gasdosiersystems entnommen. Zusätzlich musste für die Simulationen des Propan-Systems das Hintergrund-Stickstoffdioxid berücksichtigt werden, das durch Dunkelprozesse und Akkumulierung aus der Oxidation gebildet wird. Dieses Stickstoffdioxid reagiert wie das aus der Oxidation gebildete, aber seine Konzentration im Nachweisvolumen wird nicht mehr durch die Diffusion verringert. Das Hintergrund-Stickstoffdioxid ist ausreichend lange im Reaktor, wodurch sich die Konzentrationsgradienten ausgleichen konnten. In den Abb. 5.29, Abb. 5.30 und Abb. 5.31 sind die simulierten Profile und zugehörigen Experimente gezeigt.

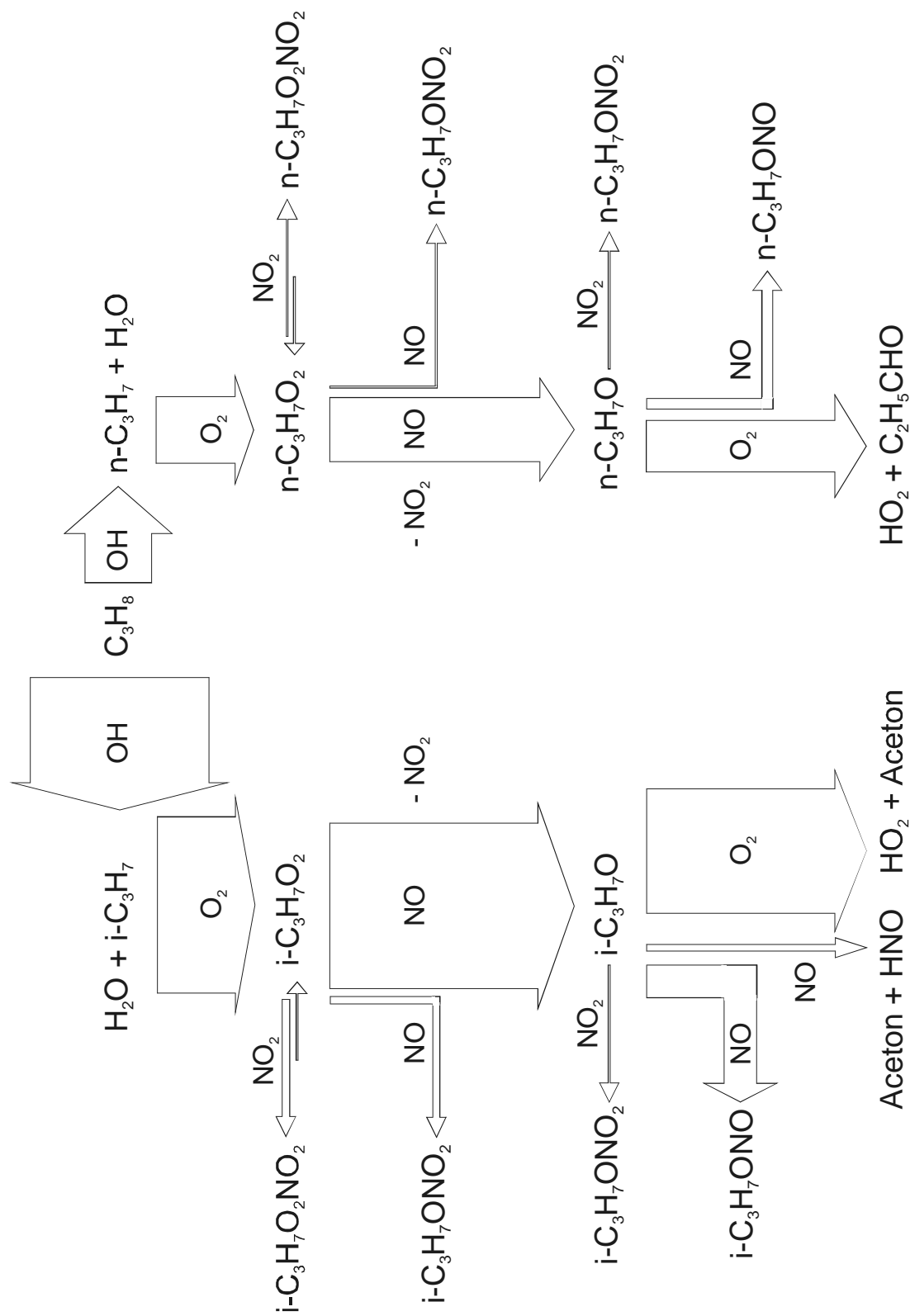


Abb. 5.28 Verzweigungen der durch den OH-Angriff gebildeten Intermediate in der Propan-Oxidation. Die Dicke der Pfeile ist proportional zu dem Anteil mit dem der Reaktionskanal durchlaufen wird. $[\text{NO}] = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{NO}_2] = 3.0 \cdot 10^{12}$; $[\text{O}_2] = 1.1 \cdot 10^{18}$ (in cm^{-3}).

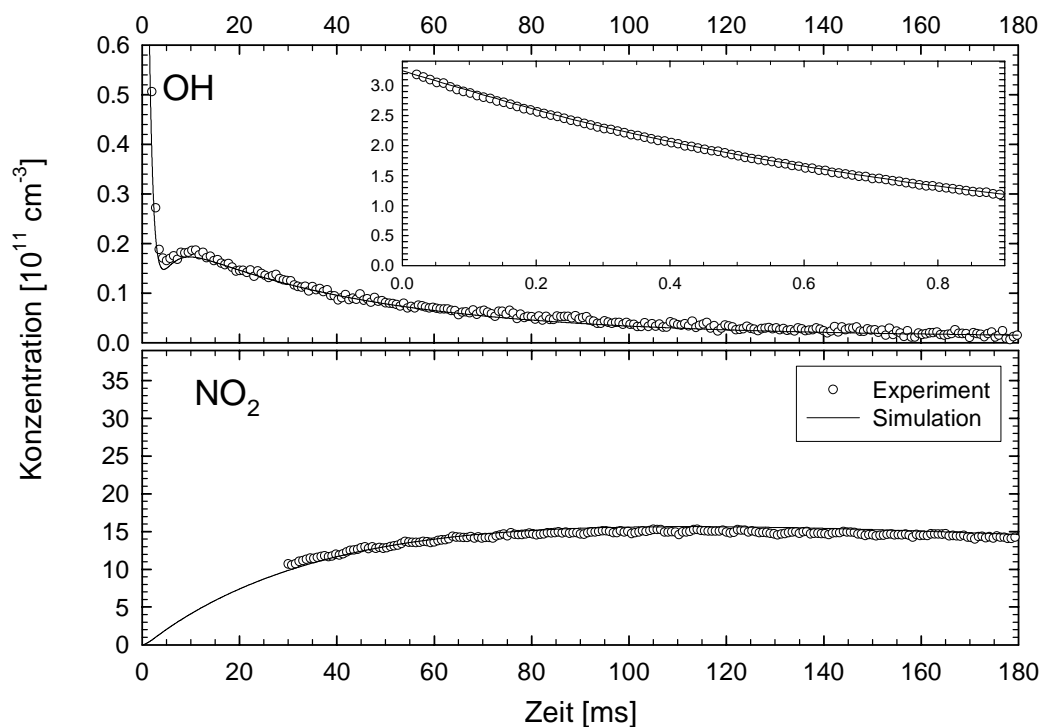


Abb. 5.29 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Propan in Gegenwart von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO. Zur Verringerung der Akkumulation von Produkten wurde die Photolyserate auf $\frac{1}{2}$ Hz gesenkt.

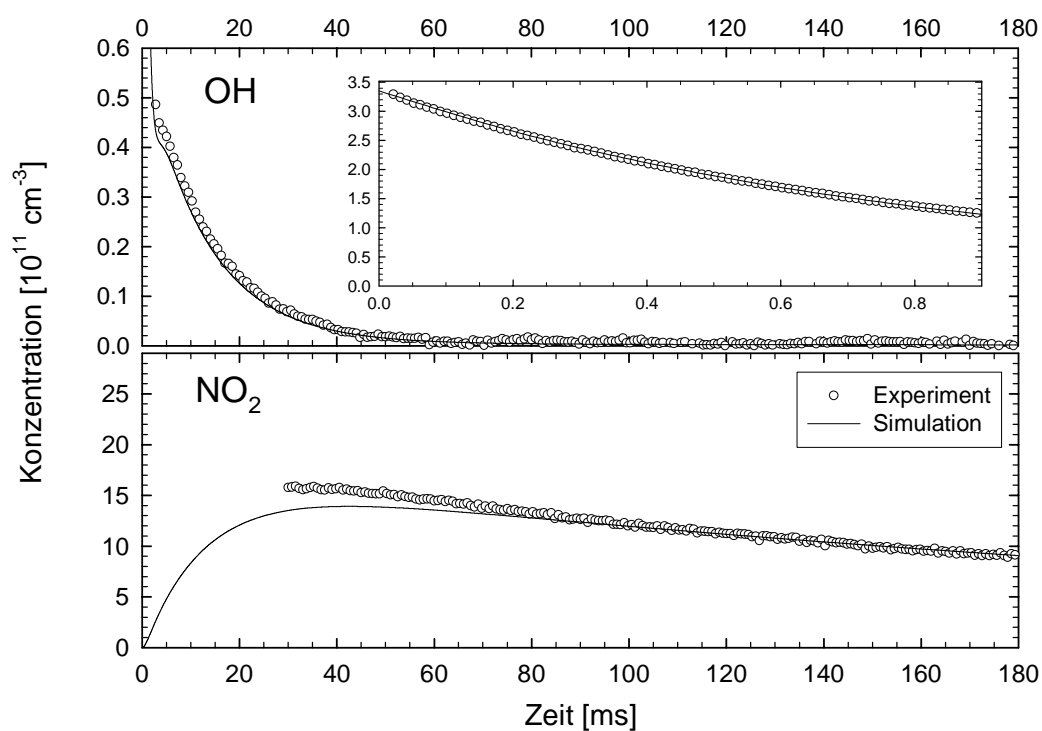


Abb. 5.30 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Propan in Gegenwart von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO.

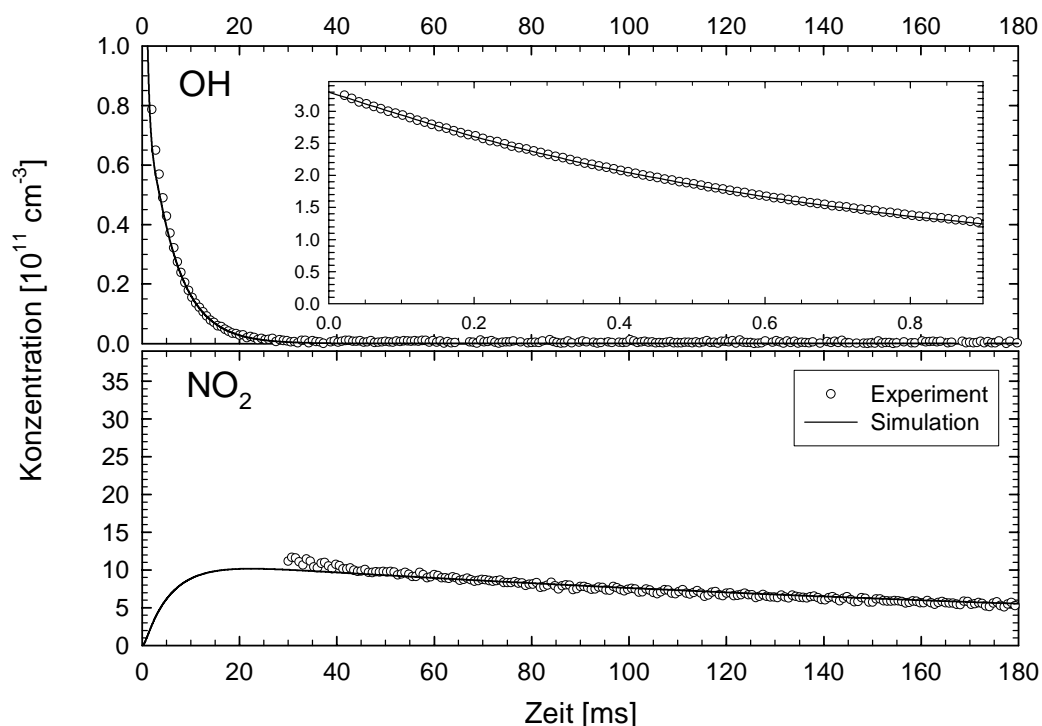


Abb. 5.31 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Propan in Gegenwart von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ NO.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass sich eine gute Übereinstimmung der Simulationen mit den Experimenten ergibt. Das ist besonders im Hinblick auf den komplexeren Mechanismus festzustellen.

5.4.3 Korrektur des NO₂-Verlusts durch Diffusion

Zur Bestimmung des NOCON-Faktors aus den Experimenten ist es, wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben, erforderlich, das Konzentrationsprofil des Stickstoffdioxids für die Diffusion zu korrigieren.

In Kapitel 4.4 wurde mit Gleichung 4.10 eine Möglichkeit zur Korrektur der Diffusion über numerische Verfahren vorgestellt.

Da auch für die Photooxidation von Propan ein Mechanismus gefunden wurde, der die Stoffumwandlungen dieses Reaktionssystems hinreichend beschreibt, konnten die korrigierten experimentellen Profile mit simulierten verglichen werden. In den Simulationen für die Vergleichsprofile wurde die Geschwindigkeitskonstante für die Stickstoffdioxid-Diffusion auf Null gesetzt. In den Abb. 5.32, Abb. 5.33 und Abb. 5.34 sind simulierte und experimentelle Profile für die NO-Konzentrationen von 2.0 , 6.0 und $12 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ zum Vergleich aufgetragen worden.

OH- bzw. die Stickstoffdioxid-Profile der Experimente und der Simulationen zeigen für alle drei NO-Konzentrationen nur geringe Abweichungen. In diesem Reaktionssystem ist die Bildung des Stickstoffdioxids schnell genug, um durch die Korrektur nach erster Ordnung die simulierten und damit die für die NOCON-Faktoren benötigten Konzentrationsprofile zu ergeben. Die NOCON-Faktoren konnten daher für alle drei verwendeten NO-Konzentrationen bestimmt werden.

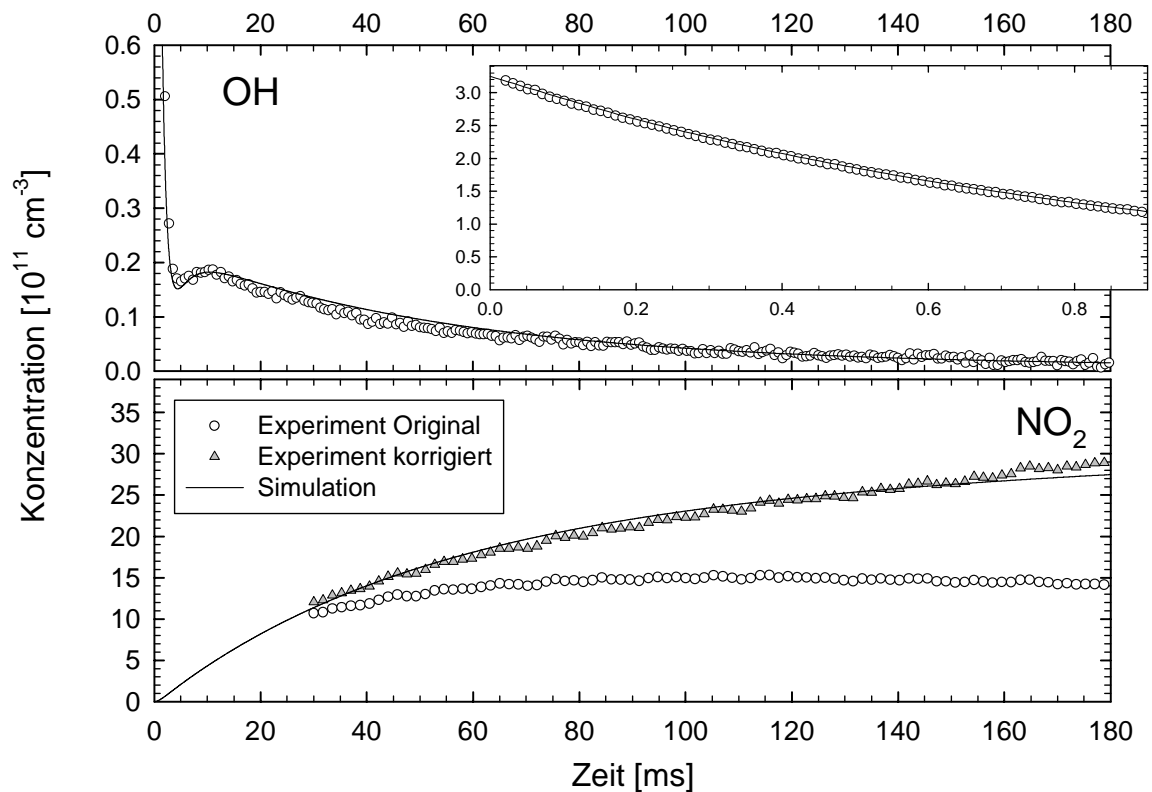


Abb. 5.32 Simulation ohne Diffusion und Experiment mit Original- sowie korrigiertem NO_2 -Profil für die Propan-Oxidation in Gegenwart von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO. Zur Reduzierung der Produktakkumulation wurde die Repetitionsrate des Photolyse-Lasers auf $\frac{1}{2}$ Hz gesenkt.

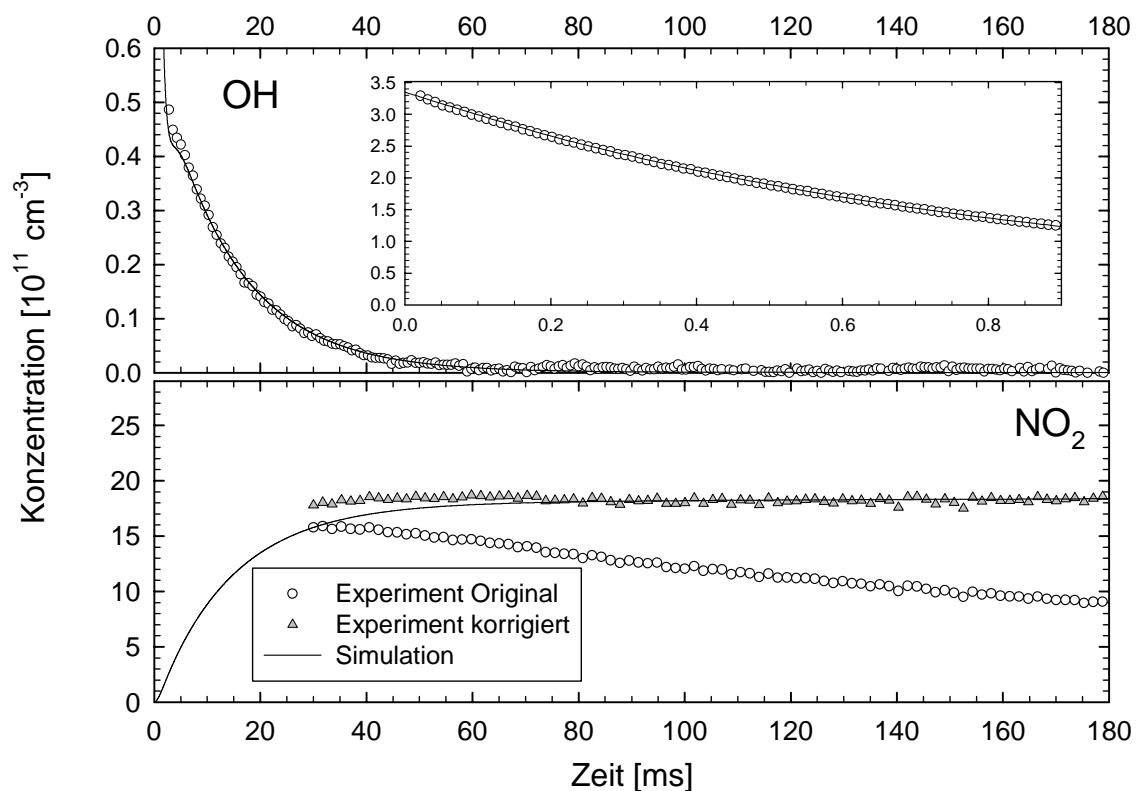


Abb. 5.33 Simulation ohne Diffusion und Experiment mit Original- sowie korrigiertem NO_2 -Profil für die Propan-Oxidation in Gegenwart von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$.

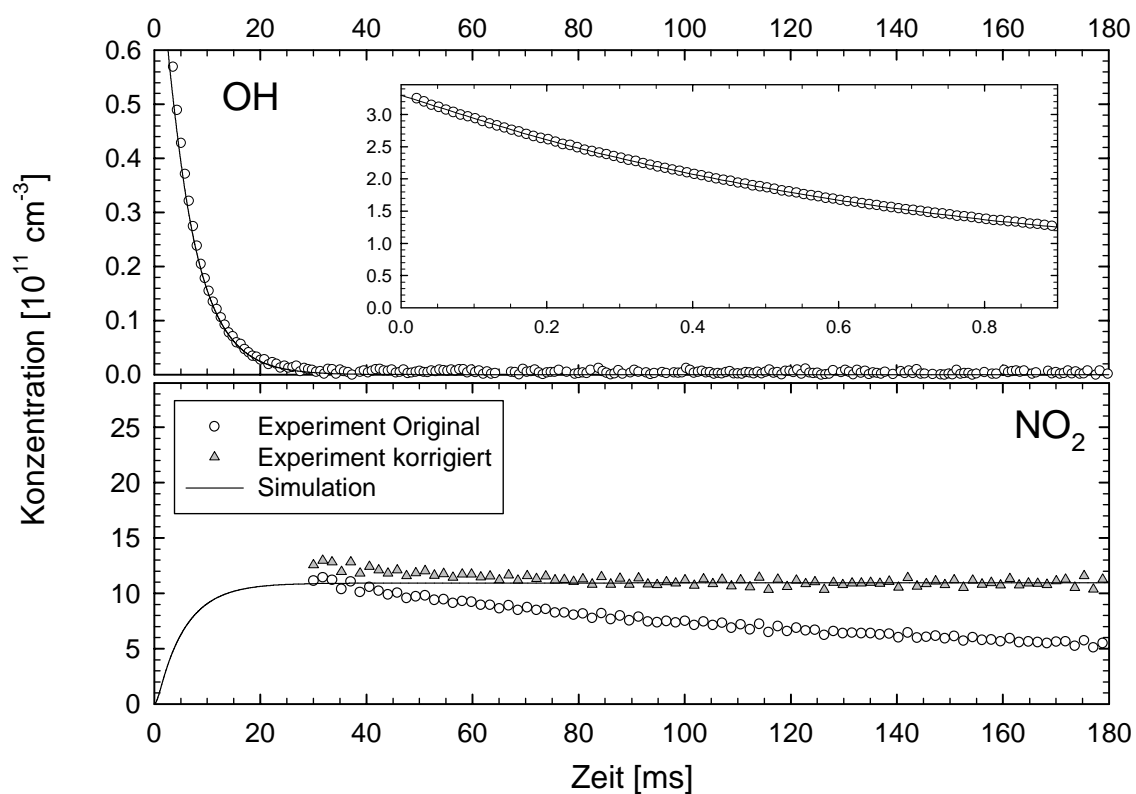


Abb. 5.34 Simulation ohne Diffusion und Experiment mit Original- sowie korrigiertem NO_2 -Profil für die Propan-Oxidation in Gegenwart von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$.

Die Korrektur der Stickstoffdioxid-Konzentration ermöglicht es auch, die absolut gebildeten Mengen von Stickstoffdioxid zu vergleichen. Bei der hohen NO-Konzentration von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ wird lediglich $1.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ Stickstoffdioxid gebildet. Diese Menge erhöht sich für die mittlere NO-Konzentration auf $1.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und erreicht mit der kleinsten Konzentration ihr Maximum mit $2.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Diese Konzentration steigt aber gegen Ende der Messung immer noch leicht an. Bei einer Verringerung der NO-Konzentration um den Faktor sechs erhöht sich also die produzierte Menge an Stickstoffdioxid um fast einen Faktor drei. Dabei ist zu betonen, dass die Startkonzentration des Hydroxyl-Radikals in allen Experimenten in etwa gleich ist. Nur durch die unterschiedlich starke Rückbildung des Hydroxyl-Radikals werden die verschiedenen Umsätze erhalten bzw. Substanzen in unterschiedlich großen Mengen gebildet.

Der Vergleich der absoluten Mengen von gebildetem Stickstoffdioxid und photolytisch erzeugtem Hydroxyl-Radikal lässt Rückschlüsse auf die Anzahl der mindestens stattfindenden Rezyklierungen zu. Dabei ist jedoch zu beachten, dass ein Hydroxyl-Radikal im Idealfall zwei Stickstoffdioxid-Moleküle erzeugt. Die Photolyse erzeugt in allen drei Experimenten etwa eine Konzentration von $3.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ an Hydroxyl-Radikalen. Diese müssen also mindestens einmal rezyklisieren, um die beobachtete Stickstoffdioxid-Menge zu erzeugen. Für die NO-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich sogar eine fünffache Rezyklisierung. In der Realität rezyklisieren die Hydroxyl-Radikale weitaus häufiger, aber mit einer kleiner werdenden Menge, wie in Kapitel 5.4.5 gezeigt wird.

Für die höhere Anzahl von Rezyklierungen ist nicht etwa eine größere Geschwindigkeit der OH-Rückbildung erforderlich. Das geht aus dem Vergleich der sekundären OH-Konzentrationen hervor. Diese Konzentration kann als Indikator für die Geschwindigkeit der Rückbildung dienen und zeigt, dass bei den Experimenten mit NO-Konzentrationen von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ das Hydroxyl-Radikal mit der langsamsten Geschwindigkeit zurückgebildet wird. Entscheidend für eine hohe Anzahl von Rezyklierungen ist vielmehr, dass der Kettenmechanismus möglichst lange durchlaufen wird. Der Kettenmechanismus benötigt zwar durch die verringerte Geschwindigkeit mehr Zeit, bis er abgeschlossen ist, insgesamt wird das Hydroxyl-Radikal aber häufiger rezykliert.

Dieses Verhalten hat auch Einfluss auf die im nächsten Kapitel beschriebene zeitliche Entwicklung der NOCON-Faktoren.

5.4.4 Herleitung und Analyse der NOCON-Faktoren

Die Analyse der NOCON-Faktoren der Photooxidation von Propan erfolgte analog zum Ethan.

Die Simulationen zur Berechnung der NOCON-Faktoren wurden ohne die Diffusion des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxids durchgeführt, um sie nicht auf die Bedingungen des Reaktors zu beschränken. Der Verbrauch von Propan wurde in den Simulationen durch die Substanz Δ VOC in der benötigten Genauigkeit erhalten.

Die integrale OH-Konzentration lieferte für die Experimente den Verbrauch an Propan. Um Störungen im Bereich der Nachweisgrenze zu vermeiden, wurde das OH-Integral bei einer NO-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bei 180 ms, bei $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bei 70 ms und bei $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bei 30 ms abgebrochen.

Die NOCON-Faktoren wurden in Abhängigkeit von NO-Konzentration und Reaktionszeit sowohl aus den Simulationen als auch aus den Experimenten bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 5.35 gemeinsam aufgetragen.

Wie beim Ethan werden auch bei der Photooxidation von Propan bei niedrigen NO-Konzentrationen hohe NOCON-Werte erreicht. Diese Werte werden erst nach einer zum Teil beträchtlichen Reaktionszeit erhalten. Zu erklären ist das, wie beim Ethan, mit den verlangsamten Geschwindigkeiten derjenigen Reaktionen, an denen NO beteiligt ist. Bis die Oxidationsreaktionen vollständig abgeklungen sind, ist eine größere Zeitspanne erforderlich als bei höheren NO-Konzentrationen. Die höheren NOCON-Faktoren bei geringen NO-Konzentrationen ergeben sich durch die langsamer ablaufenden Abbruchreaktionen, wie in Abb. 5.28 gezeigt wurde. Verringert sich die Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen, reagiert ein größerer Anteil zu den Endprodukten bzw. zum Hydroperoxid und kann damit stärker zur Rezyklierung beitragen. Bei höheren NO-Konzentrationen ergibt sich also in kürzerer Reaktionszeit ein niedrigerer NOCON-Faktor.

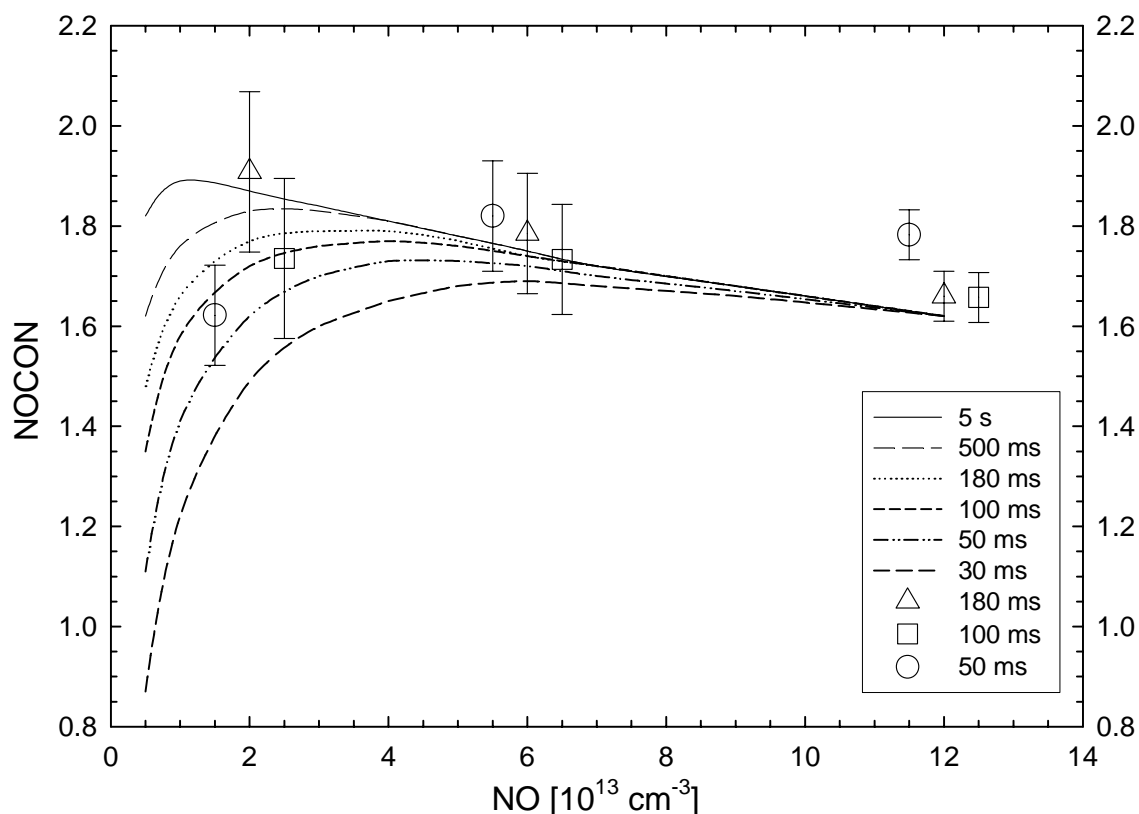


Abb. 5.35 Zeit- und NO-abhängige NOCON-Faktoren aus Experiment und Simulation. Faktoren aus Simulationen wurden als Kurven, experimentelle als Punkte eingezeichnet. Die NOCON-Faktoren für 50 ms wurden zu etwas niedrigeren und für 100 ms zu höheren Konzentrationen verschoben, damit die Fehlerbereiche zu den jeweiligen Zeiten unterscheidbar sind.

Der Vergleich von Ergebnissen aus Simulationen und experimentell bestimmten ergibt eine gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen der Experimente. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da schon die Profile in Abb. 5.32, Abb. 5.33 und Abb. 5.34 übereinstimmen.

Zur weiteren Untersuchung der Photooxidation des Propans werden im folgenden Kapitel die Konzentrationsverläufe der Oxidations-Produkte und die Zyklen des Mechanismus berechnet.

5.4.5 Simulationen zur Produktanalyse und der Radikalzyklen

Wie beim Ethan wurde auch bei der Photooxidation von Propan die Entwicklung derjenigen Substanzen numerisch bestimmt, die mit der vorhandenen Apparatur nicht detektiert werden konnten. Bei der Propan-Oxidation wurden zusätzlich die Zyklen der Hydroxyl-Radikale und die mit den einzelnen Zyklen verbundene Stickstoffdioxid-Bildung simuliert.

Die zeitliche Entwicklung der Produkte wurde wieder mithilfe des Mechanismus im Anhang berechnet, in dem die Diffusion des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxids entfernt wurden, um allgemeingültige Ergebnisse zu erhalten.

Da die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen kurz nach der Photolyse und die Endkonzentrationen von Interesse sind, sind die Ergebnisse in Abb. 5.36 und Abb. 5.37 für 10 bzw. 180 ms aufgetragen worden.

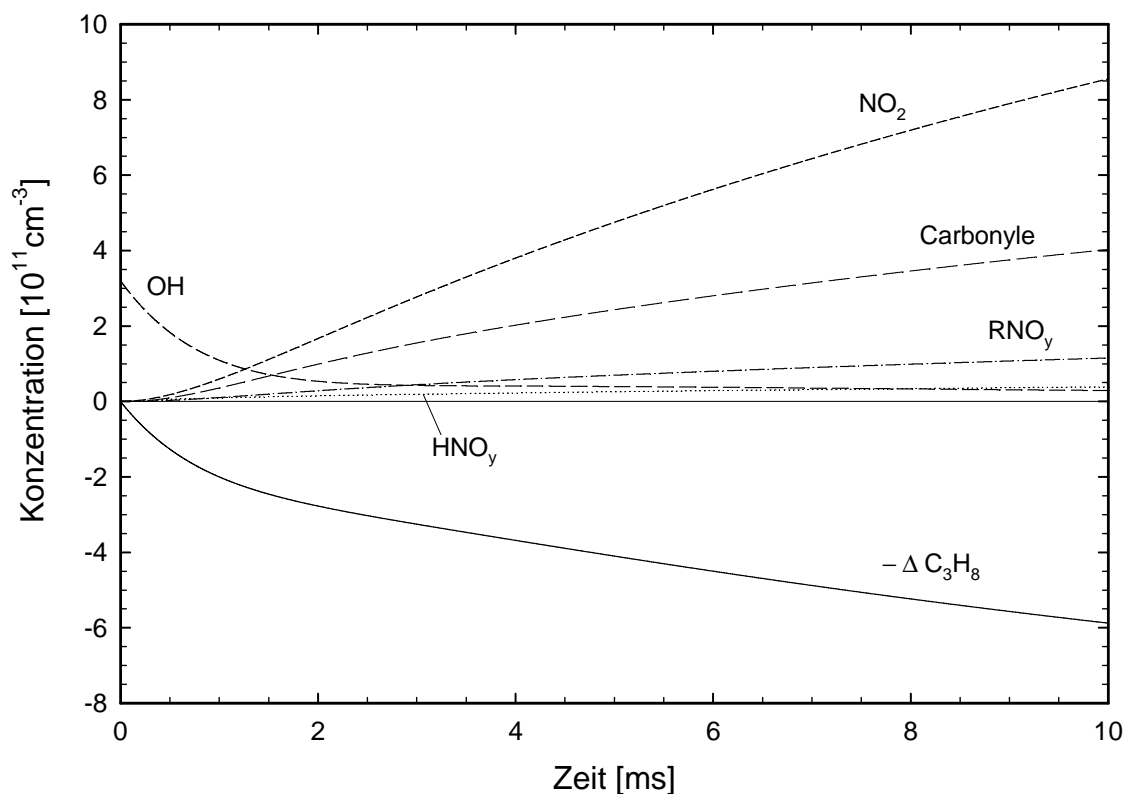


Abb. 5.36 Entwicklung der Konzentrationen charakteristischer Substanzen aus Simulationen der Propan-Oxidation bis 10 ms. Startkonzentrationen in cm^{-3} : $[\text{OH}]_0 = 3.2 \cdot 10^{11}$; $[\text{Propan}]_0 = 9.4 \cdot 10^{14}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.1 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$. $p = 50$ mbar. $-\Delta \text{C}_3\text{H}_8$ ist der Verbrauch an Propan. Carbonyle summiert über [Aceton], $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]$ und $[\text{CH}_3\text{CHO}]$. RNO_y beinhaltet $[\text{i-/n-C}_3\text{H}_7\text{ONO}]$, $[\text{i-/n-C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2]$ und $[\text{i-/n-C}_3\text{H}_7\text{OONO}_2]$. HNO_y ist die Summe aus $[\text{HNO}]$, $[\text{HONO}]$ und $[\text{HONO}_2]$.

Die Kurve für die Carbonyle summiert in beiden Abbildungen über die Konzentrationen von Aceton, Propanal ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) und das in geringen Mengen gebildete Ethanal (CH_3CHO). RNO_y beinhaltet die Nitrite und Nitratre. In der Propan-Oxidation wird aus dieser Substanzklasse das iso-Propylnitrit ($\text{i-C}_3\text{H}_7\text{ONO}$) und das n-Propylnitrit ($\text{n-C}_3\text{H}_7\text{ONO}$) sowie das iso-Propylnitrat ($\text{i-C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$) und das n-Propylnitrat ($\text{n-C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$) gebildet. Auch die in geringen Mengen gebildeten Peroxynitrate ($\text{i-/n-C}_3\text{H}_7\text{OONO}_2$) gehören in diese Gruppe.

Die Stickstoffsäuren, hyposalpetrige, salpetrige und Salpetersäure, werden wie beim Ethan zu HNO_y zusammengefasst.

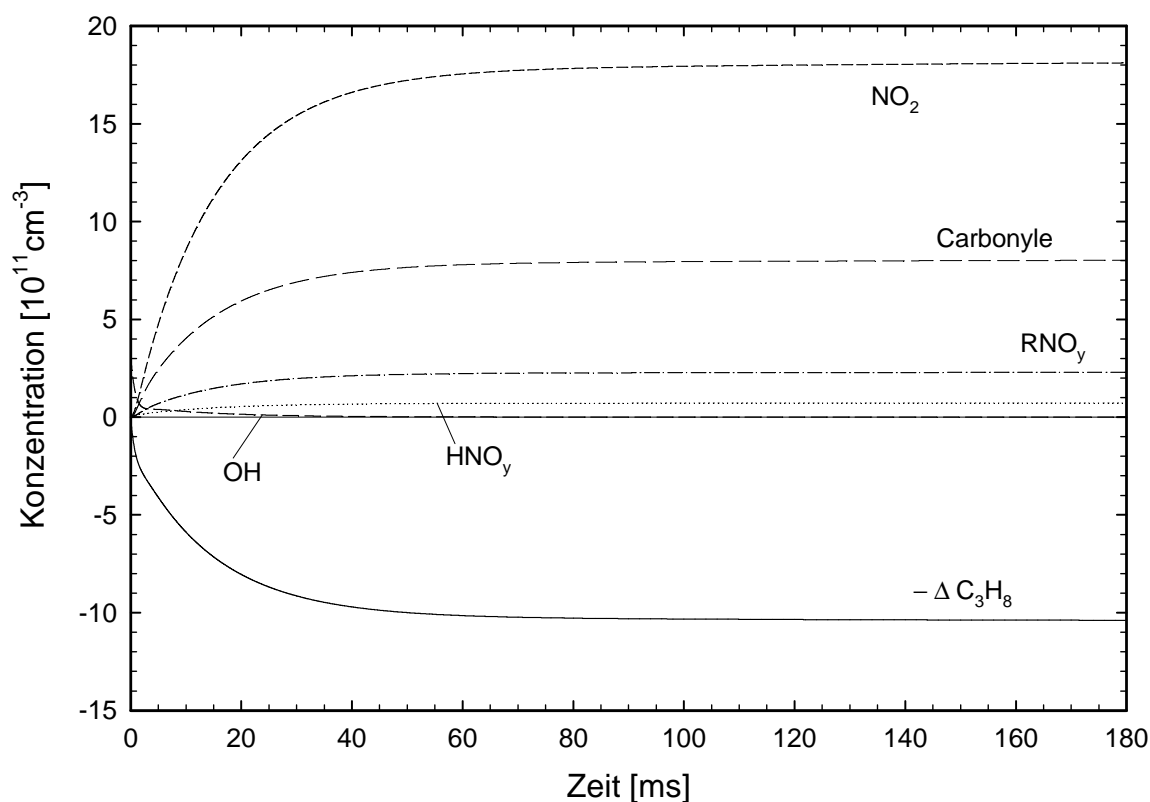


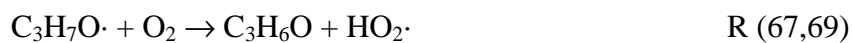
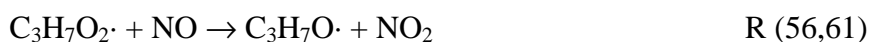
Abb. 5.37 Entwicklung der Konzentrationen charakteristischer Substanzen aus Simulationen der Propan-Oxidation bis 180 ms. Siehe Abb. 5.36 für verwendete Konzentrationen und benutzte Abkürzungen.

Aus den Endkonzentrationen kann entnommen werden, dass die Carbonyle in einer fast dreifach so großen Menge wie die Produkte der Abbruchreaktionen, RNO_y und HNO_y , gebildet werden. Der im Vergleich zum Ethan-System geringe Anteil an Abbruchreaktionen und damit verbunden auch die stärkere Kettenfortpflanzung ergibt sich aus dem schnelleren Angriff des Hydroxyl-Radikals an das Propan. Die starke Kettenfortpflanzung erzeugt aus einer kleinen OH-Konzentration weitaus größere Konzentrationen der Produkte.

Die stärkere Kettenfortpflanzung ist auch ein Grund für den, wenn auch nur sehr geringen, Verbrauch des Propans bis zum Ende der Beobachtungszeit. Trotz einer nicht erkennbaren OH-Konzentration wird noch eine geringe Menge Propan abgebaut. Aufgrund der nur sehr kleinen Mengen, die für den Kettenmechanismus erforderlich sind, ist bei längeren Reaktionszeiten unbedingt darauf zu achten, dass die OH-Konzentration richtig bestimmt wird. Selbst kleine Messfehler über einen längeren Zeitbereich können sich aufsummieren und so zu gravierenden Abweichungen führen.

Die Abbildung für den Zeitbereich bis 10 ms zeigt die schon aus dem Ethan-System bekannte Verzögerung der Bildung der Produkte gegenüber dem OH- und Propan-Verbrauch.

Über die im vorangehenden Abschnitt diskutierten Produktstudien hinaus wurden für die Propan-Oxidation die Zyklen des Hydroxyl-Radikals separat berechnet. Die Stickstoffdioxid-Bildung, hervorgerufen durch die einzelnen Zyklen des Hydroxyl-Radikals, wurde ebenfalls separat bestimmt. Mit „Zyklus“ wird in diesem Fall das Durchlaufen des Radikalketten-mechanismus der VOC-Oxidation bis zur Rückbildung des initial benötigten Hydroxyl-Radikals bezeichnet. Dass es sich bei den hier untersuchten Mechanismen um Radikalketten-mechanismen handelt und welche Schritte zur Rückbildung des Hydroxyl-Radikals notwendig sind, wird in dem folgendem Schema ersichtlich. Nach dem initialen Angriff des Hydroxyl-Radikals an ein Propan-Molekül laufen die folgenden Reaktionen ab:



In dem Schema ist zu erkennen, dass das im initialen Schritt verbrauchte Hydroxyl-Radikal im letzten Schritt zurückgebildet wird. Dies entspricht genau einem Zyklus eines Radikalkettenmechanismus. Das im letzten Schritt rückgebildete Hydroxyl-Radikal startet den Zyklus erneut. Dieser Vorgang kann sich so lange wiederholen, bis das Hydroxyl-Radikal oder andere Kettenträger durch die Abbruchreaktionen abgefangen werden.

Für die Abb. 5.38 wurden sechs Durchläufe des Hydroxyl-Radikals separat berechnet. In der Photolyse wird das $[\text{OH}]_0$ und durch den ersten Zyklus das $[\text{OH}]_1$ erzeugt. Nach dem sechsten Zyklus rezykliert das Hydroxyl-Radikal noch viele weitere Male. Aufgrund des hohen Aufwands, der für die separate Bestimmung notwendig ist, wurden nur sechs Zyklen berechnet. Bereits für diese Anzahl waren 460 Reaktionen erforderlich.

Wie aus der Grafik zu entnehmen ist, kann durch die separate Berechnung der Beitrag jedes Zyklus für die Rückbildung des Hydroxyl-Radikals bestimmt werden. Das Hydroxyl-Radikal, das aus dem ersten Zyklus erzeugt wird, $[\text{OH}]_1$, entsteht und verschwindet sehr schnell. Für die folgenden Zyklen verteilt sich das Hydroxyl-Radikal zeitlich immer mehr und seine insgesamt gebildete Menge, erkennbar an der Fläche, nimmt ab. Die Verringerung der Menge

ist eine Folge der Abbruchreaktionen, die pro Zyklus einen bestimmten Anteil an Radikalträgern abfangen. Die zeitliche Verbreiterung der Profile der einzelnen Zyklen ergibt sich aus der Verteilung, mit der die Hydroxyl-Radikale reagieren und gebildet werden. Die Radikale reagieren nicht gleichzeitig, sondern ihre Konzentration fällt ähnlich einem exponentiellen Abfall ab. Auch die Rückbildung des OH-Radikals erfolgt über die Zeit verteilt. Da das Zeitverhalten von OH-Anstieg und Abfall eines neuen Zyklus von den vorhergehenden überlagert wird, verbreitern sich die Konzentrationsverläufe immer mehr.

Durch die Addition über alle Zyklen, die bis zum vollständigen Abfangen der Kettenträger auftreten, könnte die insgesamt durch die Rezyklisierung erzeugte OH-Menge bestimmt werden. Die Simulation aller Zyklen ist jedoch aufgrund des daraus resultierenden Aufwands nicht zu realisieren. Die OH-Menge aus der Rezyklisierung könnte aber bestimmt werden, wenn in dem Mechanismus nur zwischen der photolytisch erzeugten OH-Menge und der rückgebildeten unterschieden wird.

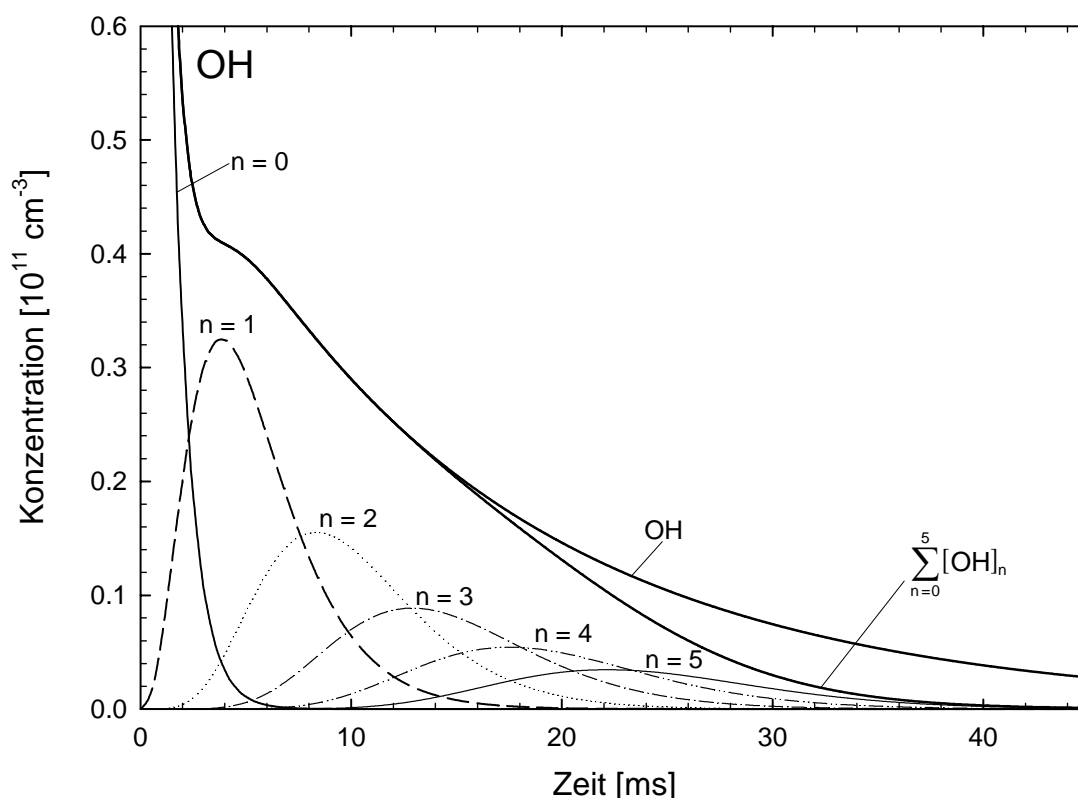


Abb. 5.38 Separat berechnete Zyklen der Hydroxyl-Radikale in der Photooxidation von Propan. $[\text{OH}]_0 = 3.2 \cdot 10^{11}$; $[\text{Propan}]_0 = 9.4 \cdot 10^{14}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.1 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$ (in cm^{-3}).

In die obige Grafik wurde zusätzlich die Summe der einzelnen Zyklen und das OH-Profil aus dem Mechanismus ohne Separation aufgenommen. Zuerst besteht zwischen den beiden

Kurven eine Übereinstimmung, die aber nach etwa 14 ms verloren geht. Der Vergleich mit den separat simulierten Profilen zeigt, dass hier das Profil eines weiteren Zyklus beginnen müsste. Die beginnende Abweichung markiert also den Zeitpunkt, an dem die Realität nicht mehr durch den Mechanismus mit den separaten Zyklen wiedergegeben wird.

Für die separaten Zyklen der Stickstoffdioxid-Bildung ergibt sich ein ähnliches Bild, weil diese Bildung eine Folge des OH-Angriffs ist. Da die rückgebildete OH-Menge mit voranschreitenden Zyklen abnimmt, nimmt auch die pro Zyklus gebildete Menge an Stickstoffdioxid ab. In der folgenden Abbildung ist diese Entwicklung gut zu erkennen.

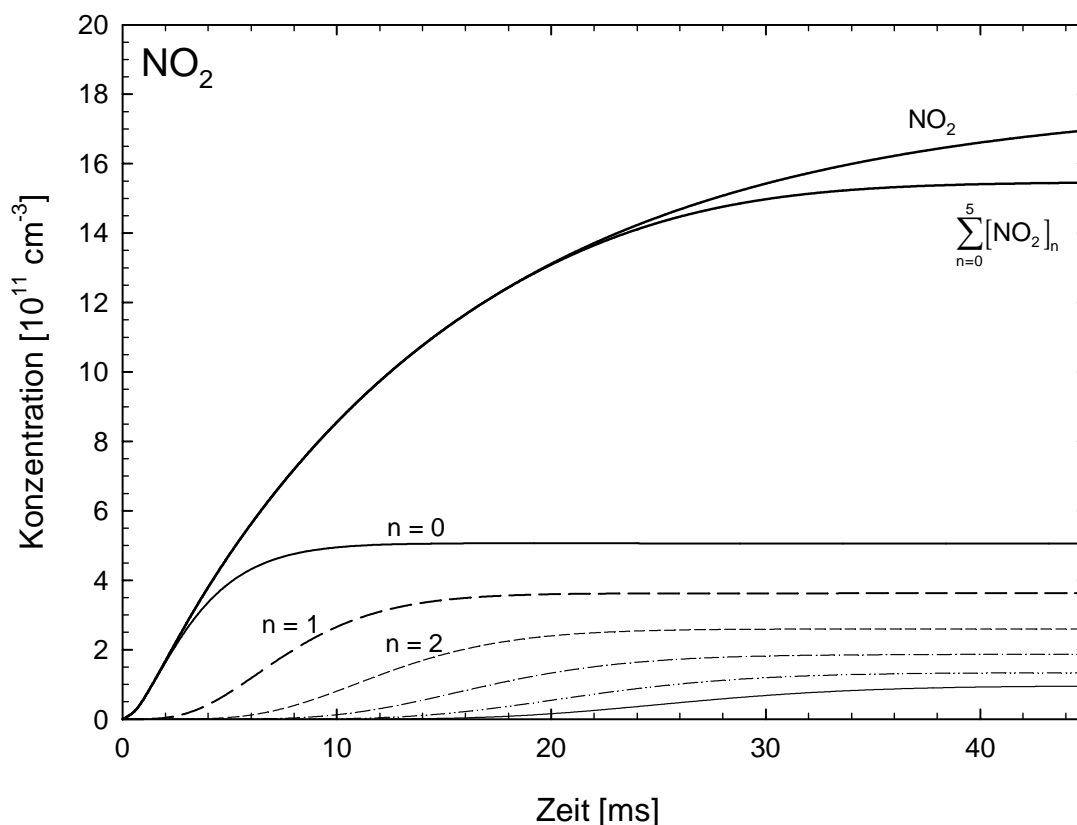


Abb. 5.39 Separat berechnete Konzentrationen des Stickstoffdioxids für die Zyklen der Photooxidation von Propan. $[\text{OH}]_0 = 3.2 \cdot 10^{11}$; $[\text{Propan}]_0 = 9.4 \cdot 10^{14}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.1 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$ (in cm^{-3}).

Aus der zeitlichen Entwicklung der zugehörigen OH-Zyklen resultiert auch, dass das Stickstoffdioxid immer später und immer langsamer gebildet wird.

Wie für das Hydroxyl-Radikal wurde auch für das Stickstoffdioxid die Summe der einzelnen Zyklen aufgetragen. Diese Kurve zeigt eine wesentlich längere Übereinstimmung mit dem Profil, das ohne Berücksichtigung der Zyklen berechnet wurde, als die analogen Auftragungen des Hydroxyl-Radikals. Das ergibt sich aus der bereits erwähnten Verzögerung zwischen dem OH-Verbrauch und dem Aufbau der Produktkonzentrationen. Während sich

beim Hydroxyl-Radikal eine Abweichung schon nach 14 ms bemerkbar macht, benötigen diese Abweichungen 6 ms, um sich durch den Mechanismus fortzupflanzen und die gebildete Menge an Stickstoffdioxid zu beeinflussen.

5.5 OH-induzierte Oxidation von Methanol

Methanol gehört zu der Gruppe der OVOC, weil es ein Sauerstoff-Atom in Form einer Hydroxyl-Gruppe enthält. Seine Oxidation unterscheidet sich, wie in Abb. 5.40 zu erkennen, durch einen zusätzlichen Reaktionszweig von den Substanzen der NMHC-Gruppe. Wird ein Wasserstoff-Atom durch ein Hydroxyl-Radikal von dem Kohlenstoff-Atom entfernt, bleibt ein Hydroxymethyl-Radikal zurück. Durch die Weiterreaktion dieser Substanz mit Sauerstoff wird Formaldehyd gebildet. Entscheidend für diesen Reaktionszweig ist, dass Abbruchreaktionen auch bei den hier verwendeten hohen NO_x -Konzentrationen keine Rolle spielen. Nur durch einen weiteren Zweig, der dem der Propan-Oxidation ähnelt, sind Abbruchreaktionen mit NO_x möglich. Dieser Reaktionsweg ist aber nur ein Nebenzweig des Mechanismus. Einzelheiten des Mechanismus der Methanol-Oxidation werden in Kapitel 5.5.2 erläutert.

Die Ergebnisse der Photooxidation von Methanol werden in der gleichen Abfolge wie die der bereits behandelten Reaktionssysteme vorgestellt. Zusätzlich sind die erhaltenen Profile mit Simulationen auf den Einfluss der folgenden Reaktion hin untersucht worden.



Ein merklicher Umsatz dieser Reaktion würde, wie in Abb. 5.40 gezeigt, zum Durchlaufen eines weiteren Reaktionszweigs führen, der die erzeugten Produkte der Oxidation verändert. Die Diskussion, ob dieser Reaktionszweig einen Beitrag zum Gesamt-Mechanismus liefert, wird in Kapitel 5.5.6 abschließend geklärt.

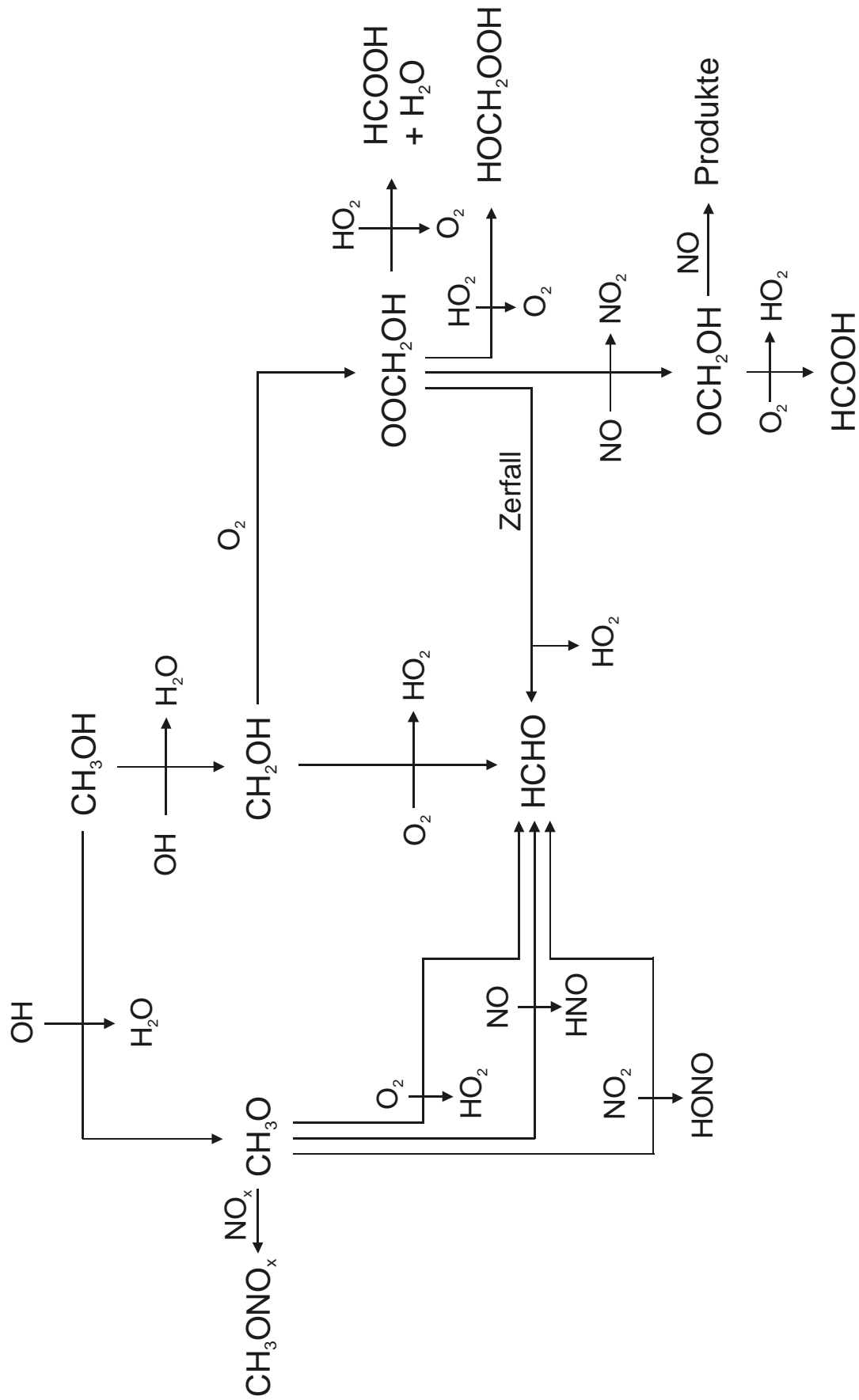


Abb. 5.40 Reaktionen der Oxidation von Methanol unter Berücksichtigung des Zweigs, der Ameisensäure erzeugt.

5.5.1 Beobachtete OH- und NO₂-Profile

Auch die Photooxidation von Methanol wurde durch den Angriff von Hydroxyl-Radikalen aus der Wasserstoffperoxid-Photolyse gestartet. Zur Untersuchung dieses Reaktionssystems wurden im Reaktor Gasmischungen mit Methanol in einer Konzentration von $9.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ hergestellt. Weitere Bestandteile der Mischungen waren Wasserstoffperoxid in der Konzentration von $3.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und NO in den bereits bekannten Konzentrationen von 2.0, 6.0 und $12 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Sauerstoff diente als Badgas und hatte eine Konzentration von $1.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Durch die erwähnte Sauerstoff-Menge wurde der Gesamtdruck von 50 mbar erreicht. Die Photolyse der Gasmischung mit dem Excimerlaser erzeugte Hydroxyl-Radikale in Konzentrationen von etwa $3.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Die initialen OH-Konzentrationen, die als Startwerte für die Simulationen benötigt werden, können der folgenden Abbildung entnommen werden. Diese zeigt den initialen Abfall der OH-Konzentrationen aus zeitlich hochaufgelösten Messungen. In den vorhergehenden Reaktionssystemen wurde auch untersucht, ob der Abfall aller Messungen identisch ist, um damit mögliche Messfehler auszuschließen.

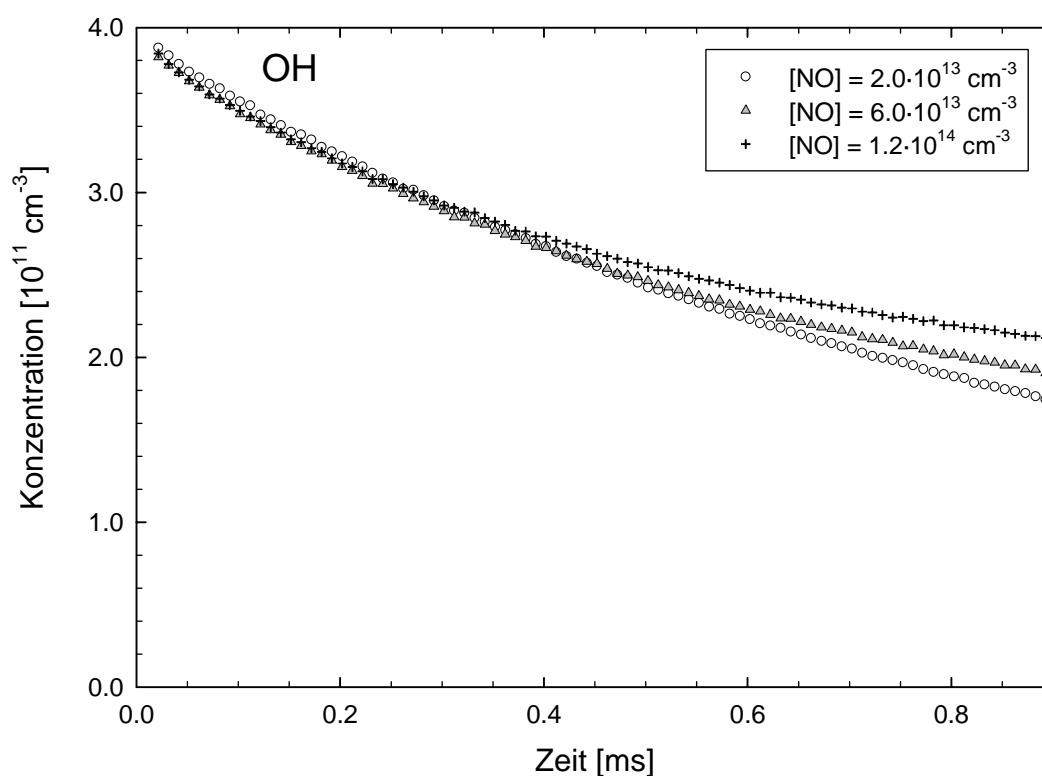


Abb. 5.41 Zeitlich hochaufgelöste OH-Profile der Methanol-Oxidation für verschiedene NO-Konzentrationen.

Im Reaktionssystem des Methanol stimmen diese OH-Profile nur bis 0.4 ms überein. Grund hierfür sind die wenigen Reaktionen, die zur Rückbildung des OH-Radikals in der Methanol-Oxidation erforderlich sind, und die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten. Eine genauere Erklärung wird im folgenden Kapitel nach Herleitung der Mechanismen gegeben.

Da die initialen Konzentrationen des OH-Profils bereits mit den hochaufgelösten Messungen bestimmt worden sind, kann sich bei den Messungen bis 180 ms auf den Teil konzentriert werden, der das rezyklierte Hydroxyl-Radikal beinhaltet. In der folgenden Abbildung sind OH- und Stickstoffdioxid-Profile für die Methanol-Oxidation bei drei verschiedenen NO-Konzentrationen gezeigt.

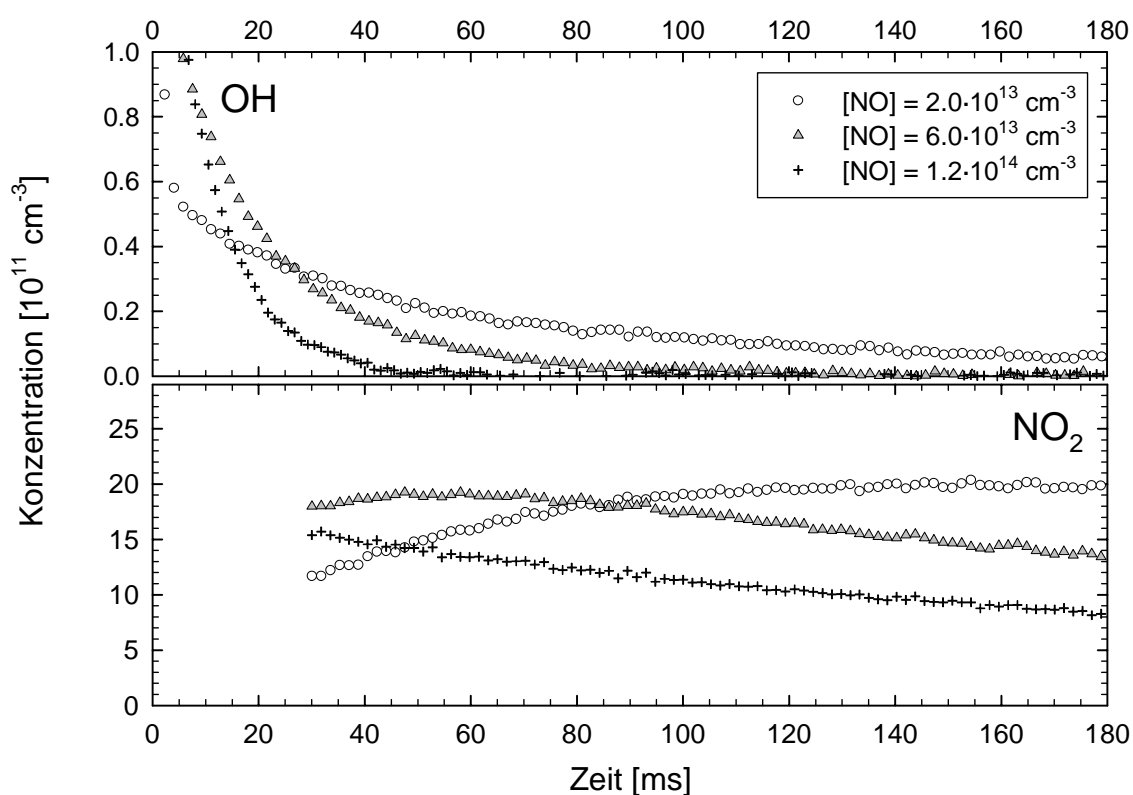


Abb. 5.42 Gemessene OH- und NO_2 -Profile der Photooxidation von Methanol bei verschiedenen NO-Konzentrationen.

Die OH-Profile zeigen das schon bekannte Verhalten. Niedrige NO-Konzentrationen führen direkt nach der Photolyse zu dem schnellsten Abfall der OH-Konzentration. Nach etwa 4 ms verlangsamt sich der Rückgang der OH-Konzentration aber, und es wird ein Abfall erhalten, der langsamer ist als der der beiden übrigen NO-Konzentrationen. Das Hydroxyl-Radikal verschwindet derart langsam, dass noch gegen Ende der Messung eine deutliche Konzentration vorhanden ist. Die Profile mit einer NO-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ wurden jedoch nicht weiter aufgezeichnet, da die NO_2 -Profile der Experimente mit dieser

Konzentration nicht um die Diffusion berichtigt werden konnten, was eine Bestimmung des NOCON-Faktors unmöglich macht.

Experimente mit den höheren NO-Konzentrationen zeigen einen langsameren Abfall der OH-Konzentration, der sich aber bis zur Nachweisgrenze ohne erkennbare Abschwächung fortsetzt. Wieder fällt die OH-Konzentration im Experiment mit der höchsten NO-Konzentration am schnellsten ab.

5.5.2 Vergleich mit mechanistischen Simulationen

Die Simulationen zum Vergleich mit den experimentell erhaltenen Profilen wurden, wie bei den anderen Reaktionssystemen, mit dem Programm GEPASI durchgeführt. Der dazu nötige Mechanismus wurde vollständig mit Reaktionen und Geschwindigkeitskonstanten aus den Datenbanken von *Sander* [2003] und *Atkinson* [2005] aufgebaut. Im Anhang sind zwei Mechanismen für die Photooxidation von Methanol aufgelistet. Der erste Mechanismus wurde für den überwiegenden Teil der Simulationen der Methanol-Oxidation benötigt. Lediglich für die Untersuchungen, ob ein weiterer Reaktionskanal durchlaufen wird, der zur Bildung von Ameisensäure imstande ist, wurde der zweite Mechanismus benötigt. Diese Untersuchungen sind in Kapitel 5.5.6 beschrieben.

Für die Photooxidation von Methanol wurden die Verzweigungsverhältnisse berechnet, wodurch die Bedeutung der einzelnen Reaktionskanäle ersichtlich wird. Wie sich weiter zeigen wird, sind Störungen durch akkumuliertes Stickstoffdioxid aus der Oxidation des VOCs nicht zu erwarten. Neben den Startkonzentrationen, die in der Bildunterschrift von Abb. 5.43 angegeben sind, wurde eine Stickstoffdioxid-Konzentrationen von $2.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ benutzt, die nach etwa 2.5 ms erreicht wird.

Die Kenntnis von Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten ermöglicht die Berechnung der Verzweigungen, die in der folgenden Abbildung gezeigt werden.

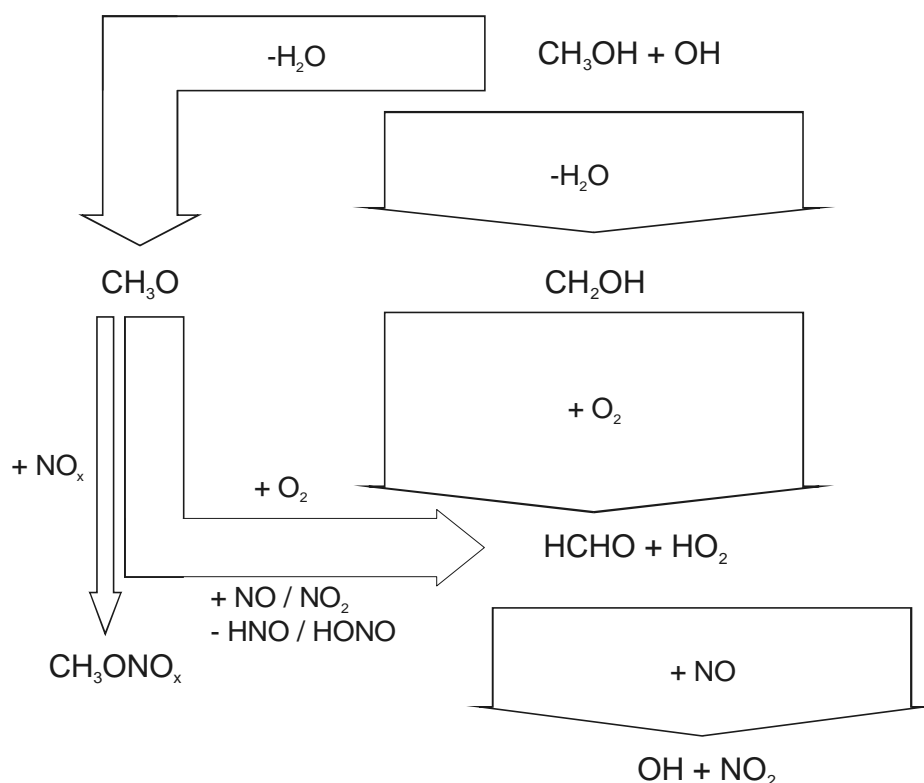


Abb. 5.43 Verzweigungsverhältnisse für die Oxidation von Methanol. Startkonzentrationen in cm^{-3} : $[\text{OH}]_0 = 3.85 \cdot 10^{11}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 9.7 \cdot 10^{14}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.5 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$; $t = 2.5 \text{ ms}$; $[\text{NO}_2]_t = 2.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Aus dem Schaubild geht hervor, dass die Oxidation von Methanol über zwei Reaktionskanäle erfolgt. Einer der Kanäle ist bereits aus der Photooxidation von Propan bekannt und verläuft über das Methoxy-Radikal:



Die Peroxy-Chemie wird jedoch übergangen, wodurch diese beiden Reaktionen schneller das Hydroperoxy-Radikal und damit das Hydroxyl-Radikal erzeugen als die entsprechenden Reaktionen in der Propan-Oxidation. Abbruchreaktionen stellen in diesem Reaktionszweig nur einen kleinen Reaktionskanal dar. Durch Simulationen kann aber gezeigt werden, dass gerade dieser kleine Anteil entscheidend für das Aussehen der Profile ist.

Der Hauptanteil der Photooxidation von Methanol reagiert jedoch über die Bildung des Hydroxymethyl-Radikals und dessen Folgereaktion mit Sauerstoff:



Der initiale Angriff des Hydroxyl-Radikals an Methanol ist im Vergleich zu anderen Substanzen etwas langsamer. Dagegen besitzt die Reaktion des Hydroxymethyl-Radikals mit Sauerstoff mit $9 \cdot 10 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-3}$ bereits eine hohe Geschwindigkeitskonstante. Durch den Überschuss an Sauerstoff von mehreren Größenordnungen wird die Reaktion so vorherrschend, dass Nebenreaktionen allenfalls in Spuren ablaufen können. Nebenreaktionen für den gesamten Reaktionszweig sind also zu vernachlässigen.

Durch die wenigen Reaktionen, die zur Rezyklierung des Hydroxyl-Radikals erforderlich sind, und die im Vergleich zu anderen Reaktionssystemen schnelle Folgereaktion ist die Methanol-Oxidation ein sehr „schnelles“ Reaktionssystem. Diese Eigenschaft ist die Begründung für die im vorherigen Kapitel beschriebenen unterschiedlich schnellen Abfälle der OH-Konzentration zu sehr kurzen Zeiten.

Das Hauptprodukt der Photooxidation von Methanol ist Formaldehyd (HCHO). Abbruchreaktionen mit NO_x treten nur in einem Reaktionszweig auf und erzeugen bei den beschriebenen Bedingungen insgesamt einen Umsatz von etwa 3 %.

Der NOCON-Faktor sollte ohne Abbruchreaktionen bei 1 liegen, weil pro oxidiertem Methanol-Molekül nur ein Stickstoffdioxid-Molekül gebildet wird. Zu begründen ist das mit dem Fehlen der Peroxy-Chemie in beiden Reaktionswegen.

Zum Vergleich von Experimenten und dem erläuterten Mechanismus aus Literaturdaten wurden Konzentrations-Zeit-Profile simuliert. Die dazu erforderlichen Startkonzentrationen wurden wie bei den anderen Reaktionssystemen aus kinetischen Experimenten oder dem Steuerprogramm des Gasdosiersystems entnommen. In Abb. 5.44, Abb. 5.45 und Abb. 5.46 können experimentelle und simulierte Profile für drei verschiedene NO-Konzentrationen verglichen werden.

Die OH-Profile zeigen für den untersuchten Bereich der NO-Konzentration eine gute Übereinstimmung. Stickstoffdioxid wird aber in allen drei Experimenten in geringerer Menge gebildet als durch die Simulation vorausgesagt. Die Abweichungen des Stickstoffdioxid-Profils resultieren aus den etwas höheren OH-Konzentrationen der Simulationen. Da das Hydroxyl-Radikal in diesem Reaktionssystem einige Male rezykliert, erzeugt eine kleine Abweichung des OH-Profils eine deutlich größere Menge Stickstoffdioxid.

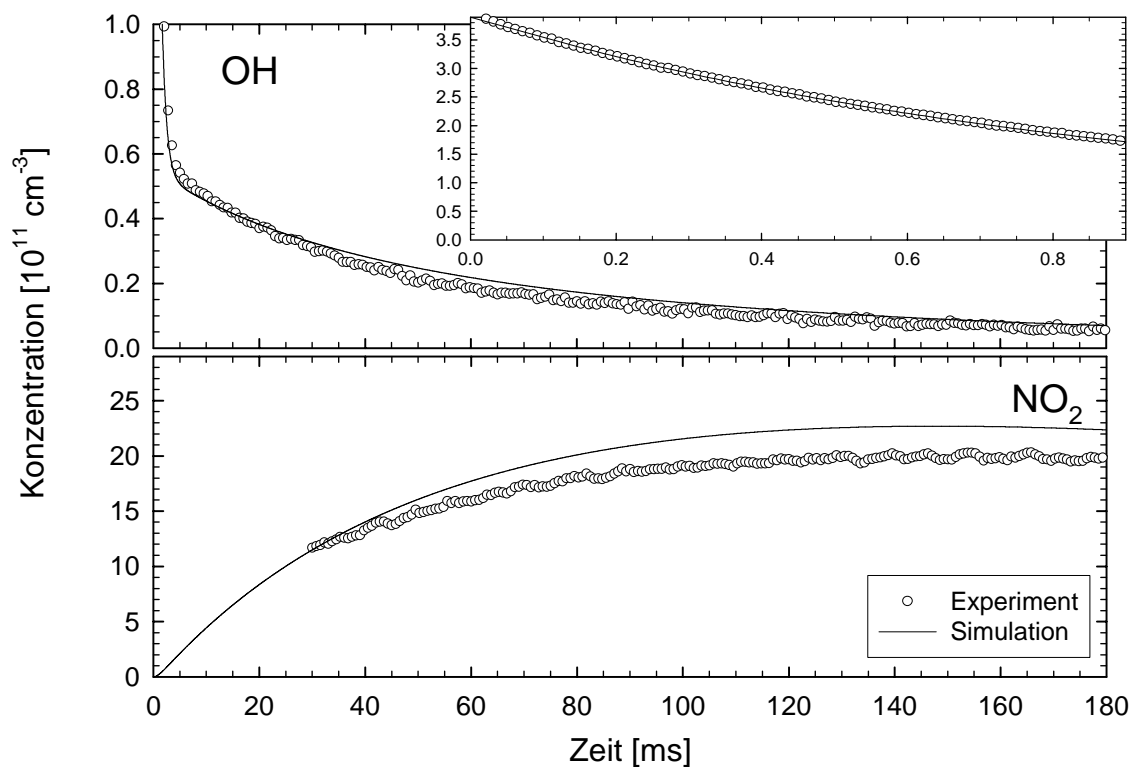


Abb. 5.44 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Methanol in Gegenwart von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$.

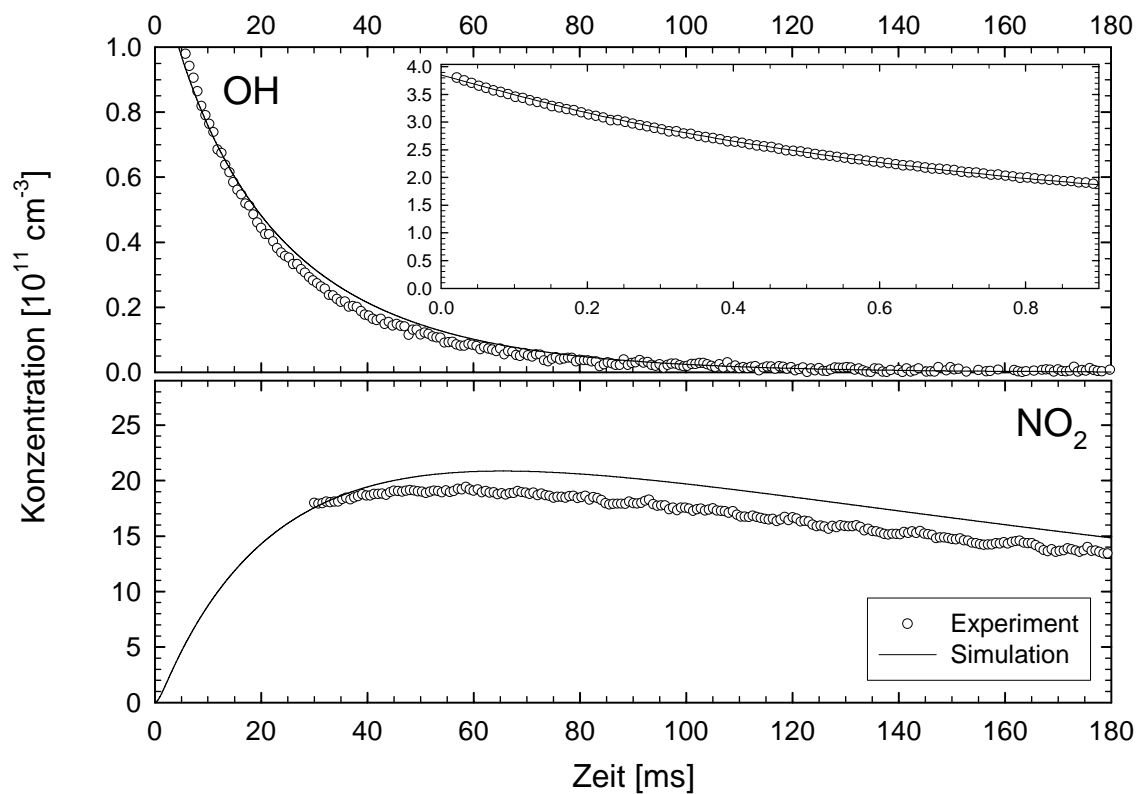


Abb. 5.45 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Methanol in Gegenwart von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$.

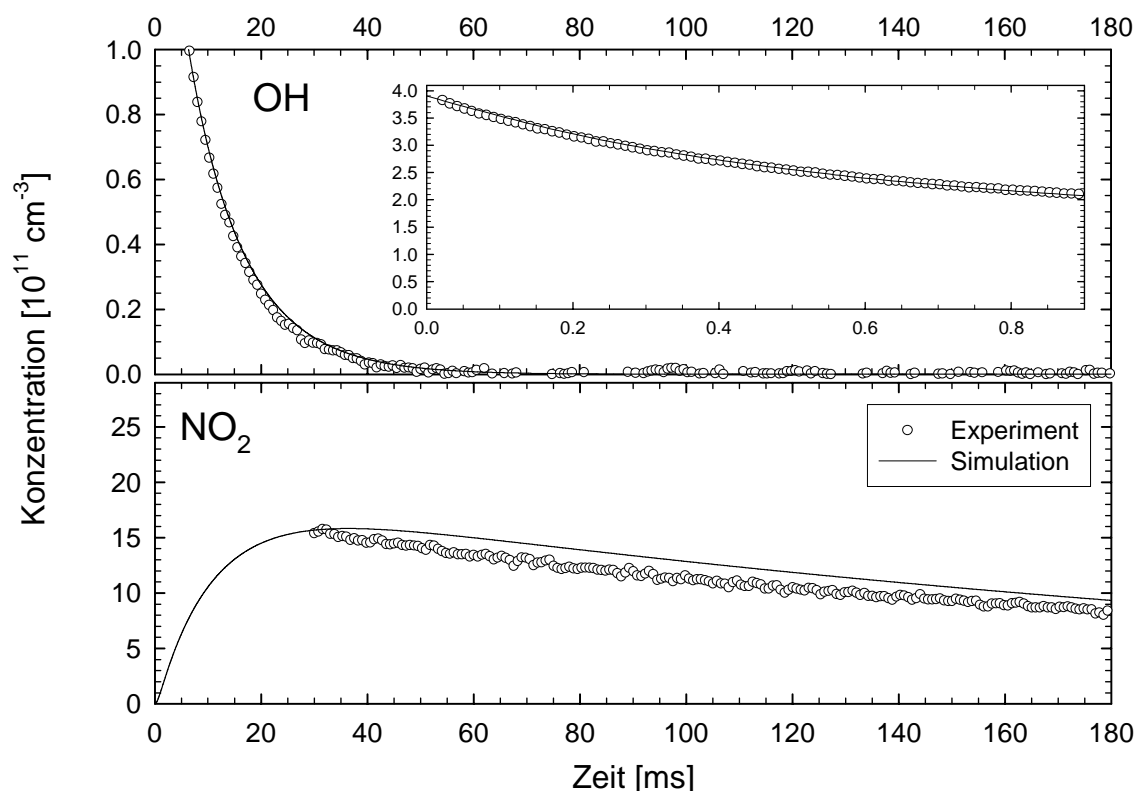


Abb. 5.46 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Methanol in Gegenwart von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ NO.

Insgesamt zeigen die hier vorgestellten Simulationen und experimentellen Profile eine bessere Übereinstimmung als vergleichbare Experimente der Literatur [DeSain *et al.*, 2003]. In der angegebenen Literaturstelle ist die Oxidation von Neopentan durch die zeitaufgelöste Messung von Hydroxyl- und Hydroperoxy-Radikal bei hohen Temperaturen untersucht worden. Als Nachweisverfahren wurde für das Hydroxyl-Radikal LIF und für das Hydroperoxy-Radikal Infrarot-Frequenz-Modulations-Spektroskopie eingesetzt.

Die Methanol-Oxidation wurde in diesen Untersuchungen benötigt, um den OH-Nachweis zu kalibrieren und so absolute Konzentrationen zu erhalten. Dazu wurden Experimente der Methanol-Oxidation unter NO-reichen Bedingungen durchgeführt und die gebildeten OH-Konzentration mit Simulationen berechnet. Damit konnte die gemessene Signalstärke einer Konzentration zugeordnet werden. Ohne NO wurde von den Autoren über die Methanol-Oxidation der Einfluss der Selbstreaktion des Hydroperoxy-Radikals bestimmt.

In dem Aufsatz ist nur für ein Experiment der Vergleich von OH-Profil mit einer Simulation gezeigt. Zu Beginn des Experiments ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation, die aber mit fortschreitendem Verlauf verloren geht. Gegen Ende des Experiments liegt die Simulation etwa 30 % unter dem experimentellen Verlauf. Im Vergleich dazu zeigen die OH-Profile dieser Arbeit eine geringere Abweichung, die bei etwa

10 % liegt. Bei einem Vergleich mit den Untersuchungen dieser Arbeit ist jedoch zu beachten, dass das Experiment der Literaturstelle mit 673 K bei einer weit höheren Temperatur durchgeführt worden ist.

5.5.3 Korrektur des NO_2 -Verlusts durch Diffusion

Zur Bestimmung der NOCON-Faktoren muss, wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben, das insgesamt gebildete Stickstoffdioxid berücksichtigt werden, indem die Stickstoffdioxid-Profile um die Diffusion berichtigt werden.

Der existierende Mechanismus für die Methanol-Oxidation ermöglicht es, die korrigierten Profile mit simulierten Profilen zu vergleichen, in denen die Diffusionsgeschwindigkeit auf Null gesetzt wurde. Die Übereinstimmung der beschriebenen Profile kann in den folgenden Abbildungen überprüft werden.

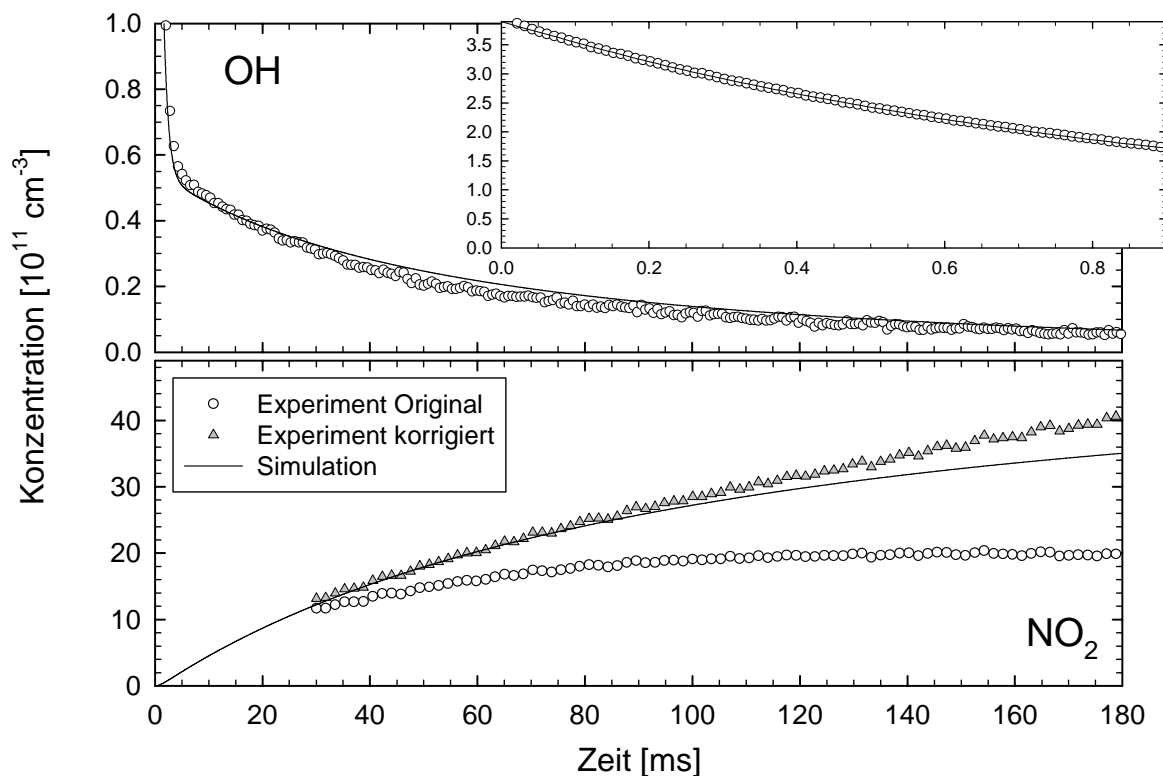


Abb. 5.47 Simulation ohne Diffusion und Experiment mit Original- sowie korrigiertem NO_2 -Profil für die Methanol-Oxidation in Gegenwart von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$.

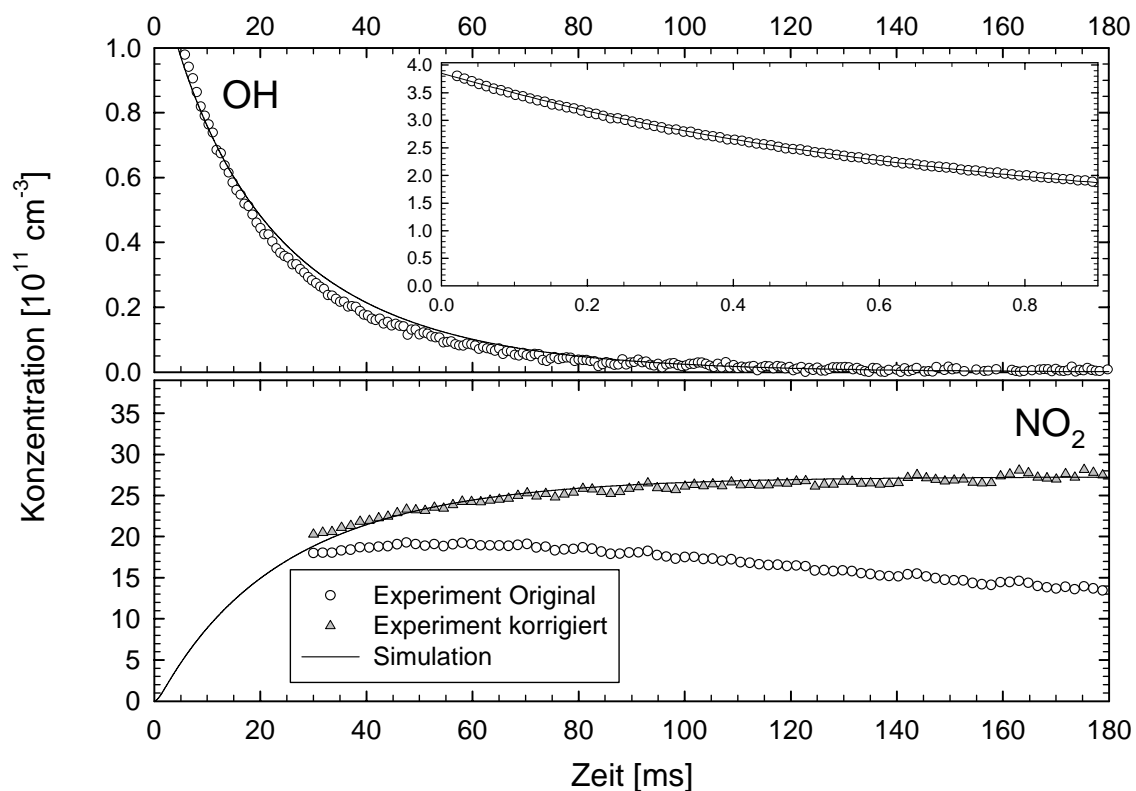


Abb. 5.48 Simulation ohne Diffusion und Experiment mit Original- sowie korrigiertem NO_2 -Profil für die Methanol-Oxidation in Gegenwart von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO.

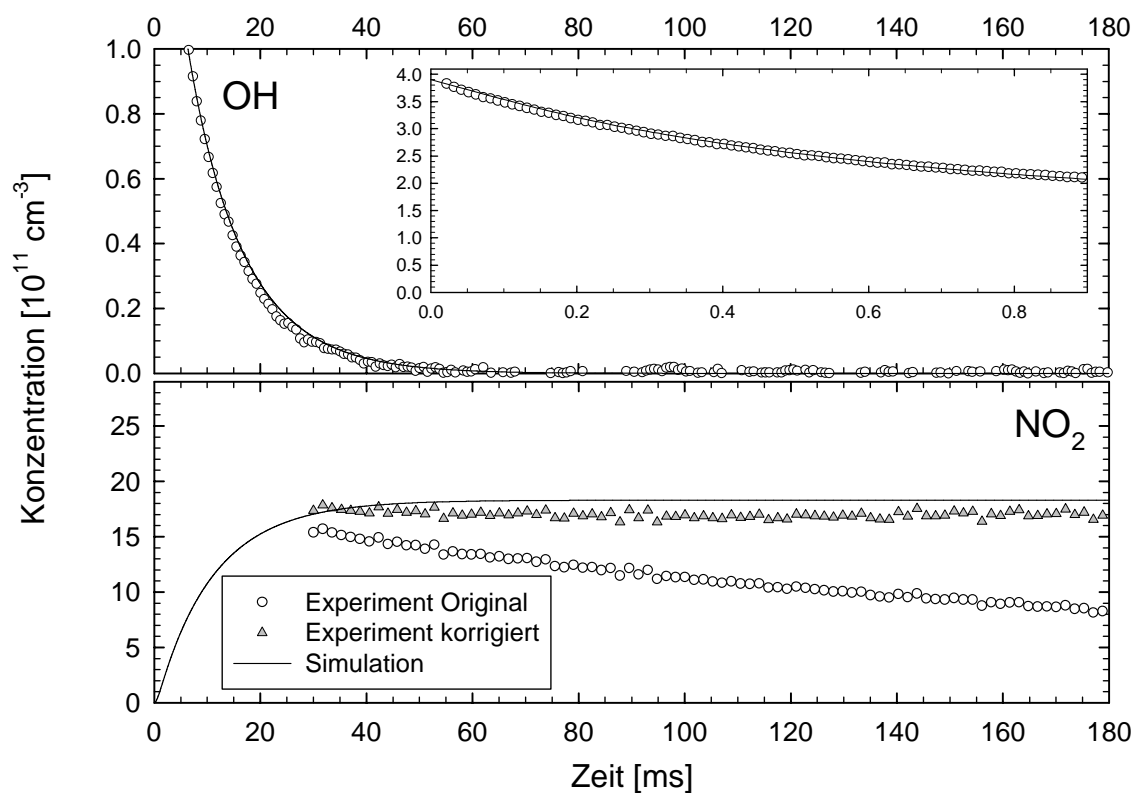


Abb. 5.49 Simulation ohne Diffusion und Experiment mit Original- sowie korrigiertem NO_2 -Profil für die Methanol-Oxidation in Gegenwart von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ NO.

In den Abbildungen ist das bereits von den anderen Reaktionssystemen bekannte Schema zu erkennen. Die Experimente in Gegenwart von 6.0 und $12 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO stimmen gut mit den Simulationen ohne Stickstoffdioxid-Diffusion überein. Es zeigt sich sogar eine sehr gute Übereinstimmung für das Experiment mit einer NO-Konzentration von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Kurvenverläufen zeigen sich bei einer verwendeten NO-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Die Abweichungen vergrößern sich mit fortschreitender Reaktionszeit und sind bereits in Kapitel 5.3.3 ausführlich besprochen worden. Sie gehen auf die Bildung von Stickstoffdioxid über den gesamten Zeitbereich zurück. Aus Experimenten wurden die NOCON-Faktoren daher nur für die beiden höheren Konzentrationen bestimmt.

Nach der Korrektur der NO_2 -Profile um die Diffusion, können die tatsächlich gebildeten Stickstoffdioxid-Mengen verglichen werden. Experimente mit einer NO-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ erzeugen bis zum Ende der Beobachtungszeit eine Stickstoffdioxid-Konzentration von $3.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, die noch weiter ansteigt. Bei den anderen Experimenten wird bei einer NO-Konzentration von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ $2.7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ bzw. bei $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ $1.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ Stickstoffdioxid gebildet. Die produzierte Menge ist nicht so stark NO-abhängig, weil, wie schon im Kapitel 5.5.1 angedeutet, die Bedeutung der Abbruchreaktionen im Mechanismus der Methanol-Oxidation gering ist. Eine Variation der NO-Konzentration führt weniger zu einer Variation des Anteils der Abbruchreaktionen als zu einer Geschwindigkeitsveränderung, mit der der Mechanismus durchlaufen wird.

Auch die Rezyklierung in der Methanol-Oxidation ist aufgrund des geringeren Anteils der Intermediate, die mit NO_x abgefangen werden, höher als die des Propan-Systems. Die Anzahl der mindestens erforderlichen Rezyklierungen in der Oxidation von Methanol muss unter Berücksichtigung des theoretischen NOCON-Faktors von eins und der OH-Startkonzentration von $3.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ erfolgen. Bei einer NO-Konzentration von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ muss das Hydroxyl-Radikal zumindest 4.5-mal rezyklieren, um die gemessene Stickstoffdioxid-Konzentration zu erzeugen. Bei der niedrigen verwendeten NO-Konzentration ist sogar eine minimale Rezyklierung von annähernd zehn erforderlich. In der Realität rezykliert das Hydroxyl-Radikal viel häufiger, wie am Beispiel des Propan-System in Kapitel 5.4.5 gezeigt wurde.

5.5.4 Herleitung und Analyse der NOCON-Faktoren

Die NOCON-Faktoren der Photooxidation von Methanol wurden analog zu den anderen untersuchten Substanzen bestimmt.

Unter Verwendung von Literaturdaten wurden aus Simulationen ohne Diffusionen die NOCON-Faktoren bestimmt. Der Verbrauch an Methanol wurde in diesen Untersuchungen über die Substanz Δ VOC bestimmt. Die aus den Simulationen erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 5.50 als Kurven dargestellt.

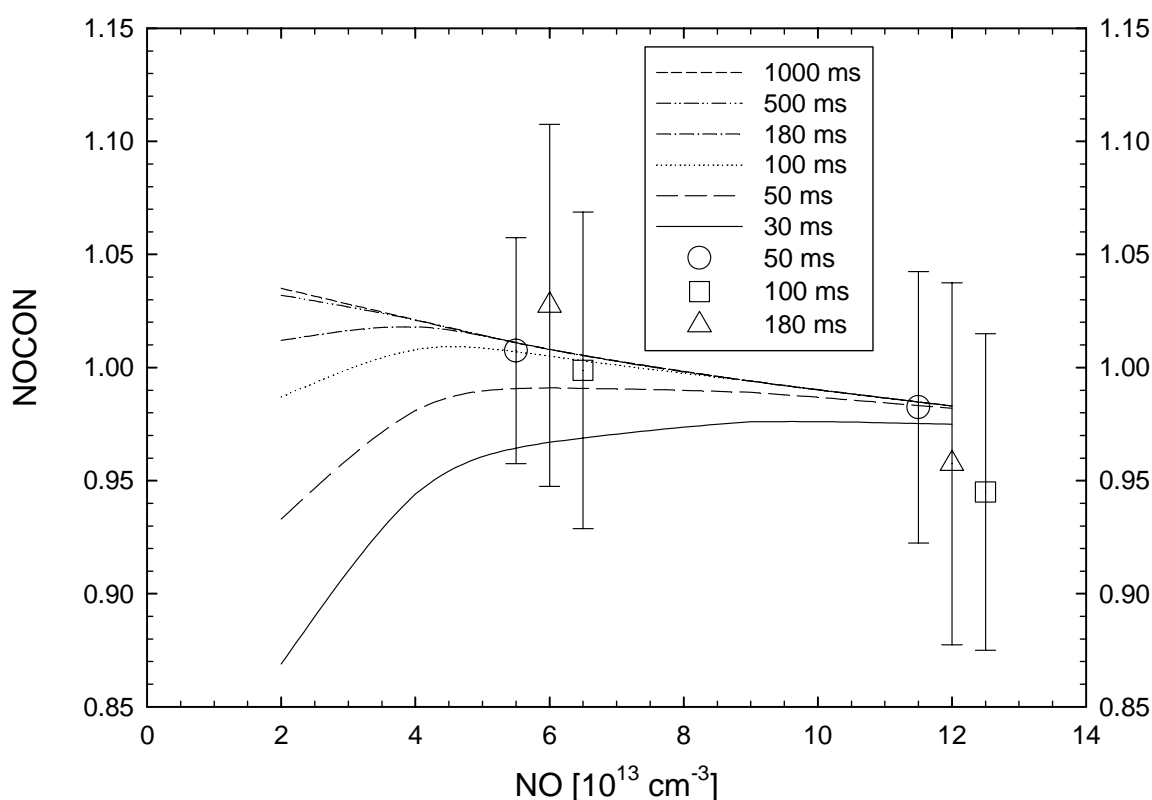


Abb. 5.50 Zeit- und NO-abhängige NOCON-Faktoren der Methanol-Oxidation aus Simulationen im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen. Faktoren aus Simulationen wurden als Kurven, experimentelle als Punkte eingezeichnet. Die NOCON-Faktoren für 50 ms wurden zu etwas niedrigeren und für 100 ms zu höheren Konzentrationen verschoben, damit die Fehlerbereiche zu den jeweiligen Zeiten unterscheidbar sind.

Die Simulationen ermöglichen es, die NOCON-Faktoren zu jeder Zeit und für jede Konzentration zu bestimmen. Die Konzentrationen dürfen jedoch nur in den Grenzen variiert werden, die für die Aufstellung des Mechanismus berücksichtigt wurden. Andernfalls kann es zu Abweichungen zwischen Simulation und dem realen Reaktionssystem kommen.

Durch die Auftragung für verschiedene Zeiten und NO-Konzentrationen in obiger Abbildung wird die Abhängigkeit des NOCON-Faktors von diesen beiden Parametern gut erkennbar.

Der NOCON-Faktor benötigt bei niedrigen NO-Konzentrationen länger als bei höheren Konzentrationen bis er einen endgültigen Wert erreicht hat. Zusätzlich ist sein End-Wert bei niedrigen Konzentrationen höher als bei höheren NO-Konzentrationen. Die Methanol-Oxidation verhält sich also nach dem bereits bekannten Schema. Eine hohe NO-Konzentration erhöht die Geschwindigkeiten der Reaktionen, die für das Durchlaufen des Kettenmechanismus verantwortlich sind, und sorgt gleichzeitig für einen größeren Anteil an Kettenträgern, die in den Abbruchreaktionen verschwinden. Ein größerer Anteil an Kettenträgern, der durch Abbruchreaktionen abgefangen wird, sorgt für einen kleineren NOCON-Faktor, da diese die gebildete Stickstoffdioxid-Menge nicht erhöhen.

Die Abhängigkeit des NOCON-Faktors von der NO-Konzentration ist aber wesentlich geringer als bei den anderen Reaktionssystemen. In Kapitel 5.5.2 wurde bereits erläutert, dass es in diesem Reaktionssystem nur einen Reaktionsweg gibt, in dem Abbruchreaktionen Kettenträger abfangen können. Da es sich dabei um einen Reaktionskanal mit geringer Bedeutung handelt, ist der Einfluss der Abbruchreaktionen gering.

Aus dem Mechanismus für die Methanol-Oxidation geht ebenfalls hervor, dass ein theoretischer NOCON-Faktor von eins erwartet wird, weil die Peroxy-Chemie fehlt und eine Isomerisierung oder ein Zerfall ebenfalls nicht möglich sind. Aus den Simulationen ergeben sich aber NOCON-Werte über eins, was mit dem Mechanismus nicht in Einklang zu bringen ist, da die Abbruchreaktionen nur zur einer Verkleinerung des NOCON-Faktors führen können. Wie schon bei den anderen Reaktionssystemen geht diese Erhöhung auf den Angriff des Hydroxyl-Radikals auf Wasserstoffperoxid zurück. Über Folgereaktionen erzeugt auch dieser Angriff Stickstoffdioxid, der nur die gebildete Menge Stickstoffdioxid aber nicht den Verbrauch des Methanols erhöht.

Die experimentellen Werte in Abb. 5.50 wurden über die integrale OH-Menge und den um die Diffusion korrigierten Stickstoffdioxid-Profilen erhalten. Die Integration für die integrale OH-Menge wurde für NO-Konzentrationen von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bei 150 ms bzw. für $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bei 70 ms abgebrochen, um nicht über Störungen des OH-Nachweises zu integrieren. Experimente in Gegenwart von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ wurden nicht zur Bestimmung von NOCON-Faktoren herangezogen, da bei geringen NO-Konzentrationen die vorgestellte Korrektur die Profile nicht in der benötigten Form korrigiert.

Der Vergleich der NOCON-Faktoren einer NO-Konzentration von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ergibt eine Übereinstimmung von Experiment und Simulation innerhalb der Fehlergrenzen. Die etwas höher liegenden Werte der Experimente sind auf die etwas niedrigere OH-Konzentration in

Abb. 5.48 und einem damit verbundenem kleineren OH-Integral zurückzuführen.

Dagegen sind die NOCON-Faktoren der Experimente für eine NO-Konzentration von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ kleiner als die der Simulation. Ein Vergleich des zugehörigen Experiments in Abb. 5.49 zeigt eine höhere Stickstoffdioxid-Konzentration der Simulation, was die Abweichung von experimentellen und aus Simulationen erhaltenen NOCON-Faktoren erklärt.

5.5.5 Produktanalyse durch Simulationen

Die Produktverteilung, die sich aus Simulationen der Photooxidation von Methanol ergibt, ist besonders interessant, weil sich dieses Reaktionssystem von den anderen durch einen schnelleren und direkteren Mechanismus unterscheidet. Auch die Simulationen dieses Reaktionssystems wurden ohne die Diffusion von Hydroxyl-Radikal und Stickstoffdioxid mit dem im Anhang angegebenen Mechanismus durchgeführt.

Die Produktkonzentrationen der Methanol-Oxidation wurden mit den in der Bildunterschrift von Abb. 5.51 angegebenen Startkonzentrationen für zwei Zeitbereiche berechnet, um die Konzentrationsänderungen direkt nach der Photolyse und die Endkonzentrationen gut darstellen zu können. In beiden Auftragungen wurden die Konzentrationen einzelner Substanzen zu Produktgruppen zusammengefasst. Die Abbruchreaktionen wurden in die, die zu Stickstoffsäuren führen, in HNO_y , und die, die zu Nitriten und Nitraten führen, in RNO_y zusammengefasst. Zu den Stickstoffsäuren zählen die hyposalpetrige, die salpetrige und die Salpetersäure. Aus der Gruppe der Nitrite und Nitrate werden nur das Methylnitrit (CH_3ONO) und das Methylnitrat (CH_3ONO_2) gebildet.

Die bereits erwähnte Schnelligkeit und der direkte Verlauf des Mechanismus werden in der Auftragung bis 10 ms deutlich, die in Abb. 5.51 gezeigt ist. Die Produktbildung von Formaldehyd setzt im Gegensatz zur Produktbildung der anderen Reaktionssysteme sofort ein. Die Bildung von Stickstoffdioxid ist, wie in den anderen Reaktionssystemen, verzögert. Die schnellere Bildung von Formaldehyd ist auf das Fehlen der Peroxy-Chemie zurückzuführen.

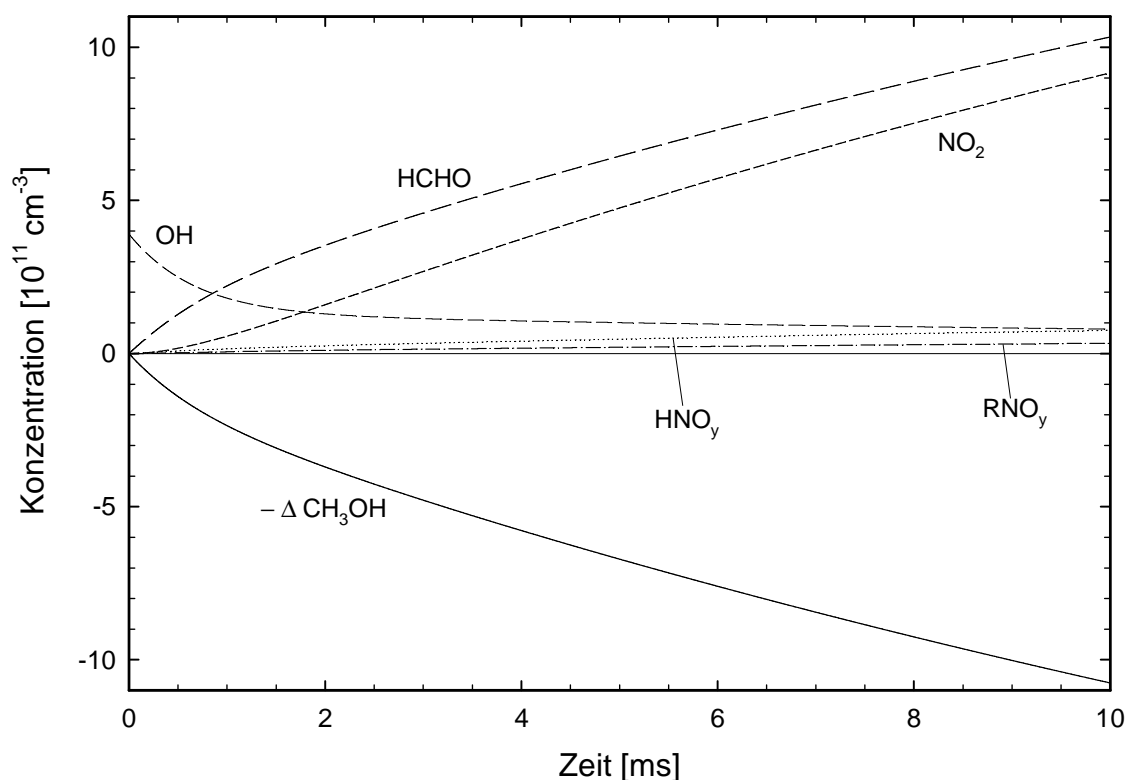


Abb. 5.51 Simulierte Konzentrationsverläufe der Produkte aus der Photooxidation von Methanol bis 10 ms. $-\Delta \text{CH}_3\text{OH}$ ist der Methanol-Verbrauch. HNO_y summiert über $[\text{HNO}]$, $[\text{HONO}]$ und $[\text{HONO}_2]$. RNO_y fasst $[\text{CH}_3\text{ONO}]$ und $[\text{CH}_3\text{ONO}_2]$ zusammen. Startkonzentrationen in cm^{-3} : $[\text{OH}]_0 = 3.9 \cdot 10^{11}$; $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 9.7 \cdot 10^{14}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.5 \cdot 10^{13}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$; $p = 50$ mbar.

Den Simulationsergebnissen in Abb. 5.52 kann entnommen werden, dass in diesem Reaktionssystem der Anteil der Produkte, die bei Fortführung des Kettenmechanismus entstehen, deutlich höher ist. Die Hauptprodukte in diesem Reaktionssystem sind daher das Stickstoffdioxid und der Formaldehyd, was auf den geringeren Einfluss der Abbruchreaktionen zurückzuführen ist. Entsprechend werden die Produkte der Abbruchreaktionen nur in geringen Mengen gebildet.

Die Produktstudie bis 180 ms zeigt auch gegen Ende noch eine Aktivität des Reaktionssystems, weil immer noch Methanol verbraucht wird. Daraus sind zwei Schlussfolgerungen zu ziehen: Der Anteil der Abbruchreaktionen ist, verglichen mit anderen Systemen, geringer. Zusätzlich ergibt sich nach einem Vergleich mit der OH-Konzentration gegen Ende der Simulation, dass selbst kleinste Mengen an Hydroxyl-Radikal zum Durchlaufen des Radikalkettenmechanismus und zu Produkten in weit größeren Konzentrationen führen.

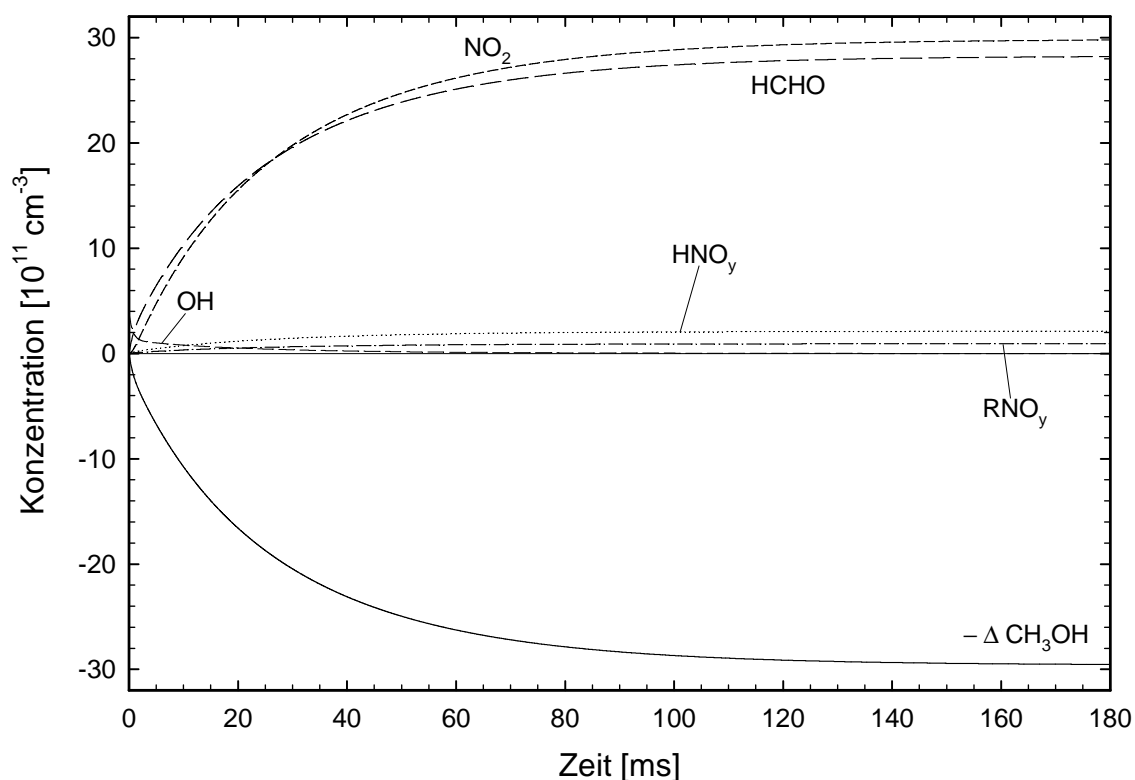


Abb. 5.52 Simulierte Konzentrationsverläufe der Produkte aus der Photooxidation von Methanol bis 180 ms. Bedingungen und Erläuterung der verwendeten Abkürzungen siehe Abb. 5.51.

5.5.6 Überprüfung der HCOOH-Bildung durch die Reaktion $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$

Wie in Kapitel 5.5.2 bereits beschrieben, verläuft die Photooxidation von Methanol hauptsächlich über das Hydroxymethyl-Radikal ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$). Bei dieser Substanz handelt es sich um den einfachsten Vertreter der α -Hydroxyalkyl-Radikale ($\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOH}$), die in der Atmosphären-Chemie und Verbrennungen häufig vorkommen. In Kapitel 5.5.2 wurde weiter gezeigt, dass der Hauptanteil des Hydroxymethyl-Radikals unter Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms durch Sauerstoff zu Formaldehyd und dem Hydroperoxy-Radikal reagiert.

Es wird aber angenommen, dass die in der Photooxidation von Terpenen gebildeten α -Hydroxyalkyl-Radikale für eine signifikante Produktion von Säuren in der Atmosphäre sorgen [Dibble, 2002].

Statt der Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms



wird in dem entscheidenden Schritt für die Bildung der Säuren ein Molekül Sauerstoff an die α -Hydroxyalkyl-Radikale angelagert.

Diese und die wichtigsten Folgereaktionen sind in den folgenden Reaktionsgleichungen für das Methanol-System beschrieben:



Ist die Geschwindigkeitskonstante der ersten Reaktion so groß, dass sie für den Mechanismus berücksichtigt werden muss, wird ein ganzer Reaktionszweig zusätzlich durchlaufen. Daher wurde für die Simulationen unter Berücksichtigung der Anlagerung von Sauerstoff an das Hydroxymethyl-Radikal ein neuer Mechanismus aufgestellt, der ebenfalls im Anhang aufgelistet ist. Dieser Mechanismus erzeugt zusätzlich zu dem ursprünglichen Ameisensäure (HC(O)OH). Um die Bedeutung der einzelnen Reaktionskanäle zu visualisieren, wurde ein Diagramm mit dem Verzweungsverhältnissen angefertigt. Zur Berechnung der Verzweigungen wurde ein Reaktionssystem mit den in der Bildunterschrift von Abb. 5.53 angegebenen Startkonzentrationen gewählt. Aus der Simulation dieses Reaktionssystems ergibt sich das Konzentrations-Maximum des Hydroperoxy-Radikals nach etwa 2.5 ms mit $1.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ und die Stickstoffdioxid-Konzentration zum gleichen Zeitpunkt mit $2.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Mit den bei 2.5 ms berechneten Konzentrationen wurden die Verzweungsverhältnisse bestimmt und in der folgenden Abbildung dargestellt.

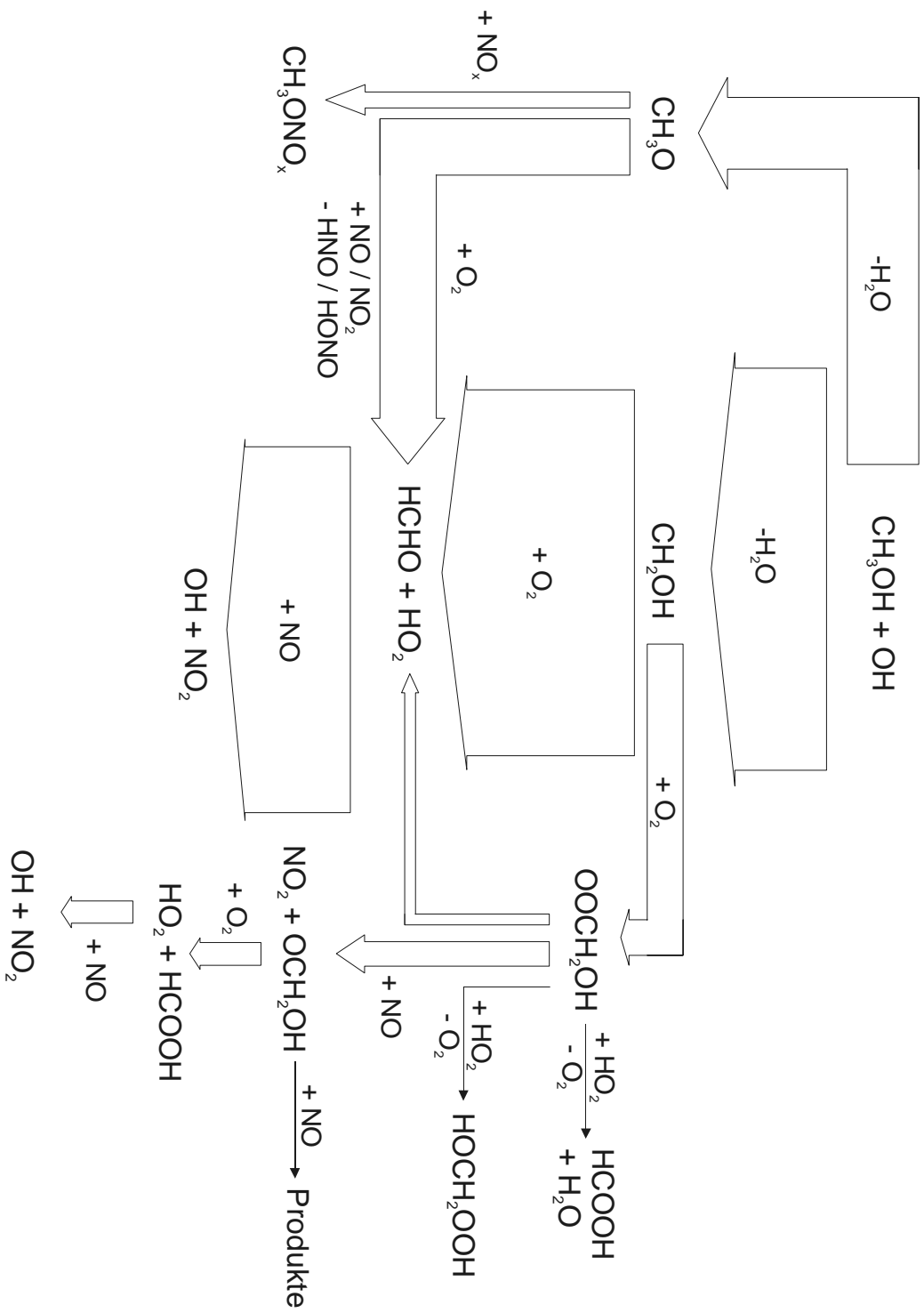


Abb. 5.53 Verzweigungsverhältnisse für die Oxidation von Methanol zur Unterscheidung der Ameisensäure-Bildung. Startkonzentrationen (in cm^{-3}): $[\text{OH}]_0 = 3.85 \cdot 10^{11}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 9.7 \cdot 10^{14}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.5 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$, $p = 50 \text{ mbar}$. $t = 2.5 \text{ ms}$; $[\text{HO}_2]_t = 1.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$; $[\text{NO}_2]_t = 2.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Im Vergleich zu dem bereits bekannten Mechanismus werden aufgrund des neu aufgenommenen Reaktionszweigs etwas andere Produktausbeuten erhalten. Neben der Bildung von Ameisensäure werden im Gegensatz zum übrigen Mechanismus zwei Moleküle Stickstoffdioxid anstatt einem pro oxidiertem Methanol-Molekül erhalten. Da die zur Verfügung stehende Apparatur über einen empfindlichen Stickstoffdioxid-Nachweis verfügt, sollte das Verzweigungsverhältnis des Hydroxymethyl-Radikals über die unterschiedlichen Stickstoffdioxid-Mengen bestimmt werden.

Der gesamte Reaktionszweig, der durch die Anlagerung von Sauerstoff an das Hydroxymethyl-Radikal ablaufen kann, sollte nur mit deutlichen Vorbehalten verwendet werden, da die entscheidenden Geschwindigkeitskonstanten nur von Veyret *et. al.* [1982; 1984] ermittelt worden sind. Die Geschwindigkeitskonstante für die Anlagerung von Sauerstoff an das Hydroxymethyl-Radikal konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Dibble [2002] hat zwar die Energien der beteiligten Moleküle berechnet, aber keine Aussagen über die Kinetik getroffen.

Mit dem Mechanismus der Photooxidation von Methanol wurden daher Konzentrations-Zeit-Profile mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten für die Anlagerung von Sauerstoff an das Hydroxymethyl-Radikal simuliert. In den folgenden Abbildungen werden diese Simulationen mit den experimentell erhaltenen Profilen verglichen.

Aus den Auftragungen geht hervor, dass die Sensitivität der Konzentrations-Zeit-Profile auf die untersuchte Reaktion recht gering ist. Erst bei einer Geschwindigkeitskonstante von $4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ werden signifikante Abweichungen deutlich, die aber immer noch im angestrebten Fehlerbereich von 10 % liegen.

Die Abweichung zwischen Experiment und Simulation wird aber bei allen drei verwendeten NO-Konzentrationen mit steigendem Anteil der Anlagerung von Sauerstoff größer. Daher sprechen die hier durchgeführten Untersuchungen gegen die Reaktion der Anlagerung von Sauerstoff an das Hydroxymethyl-Radikal.

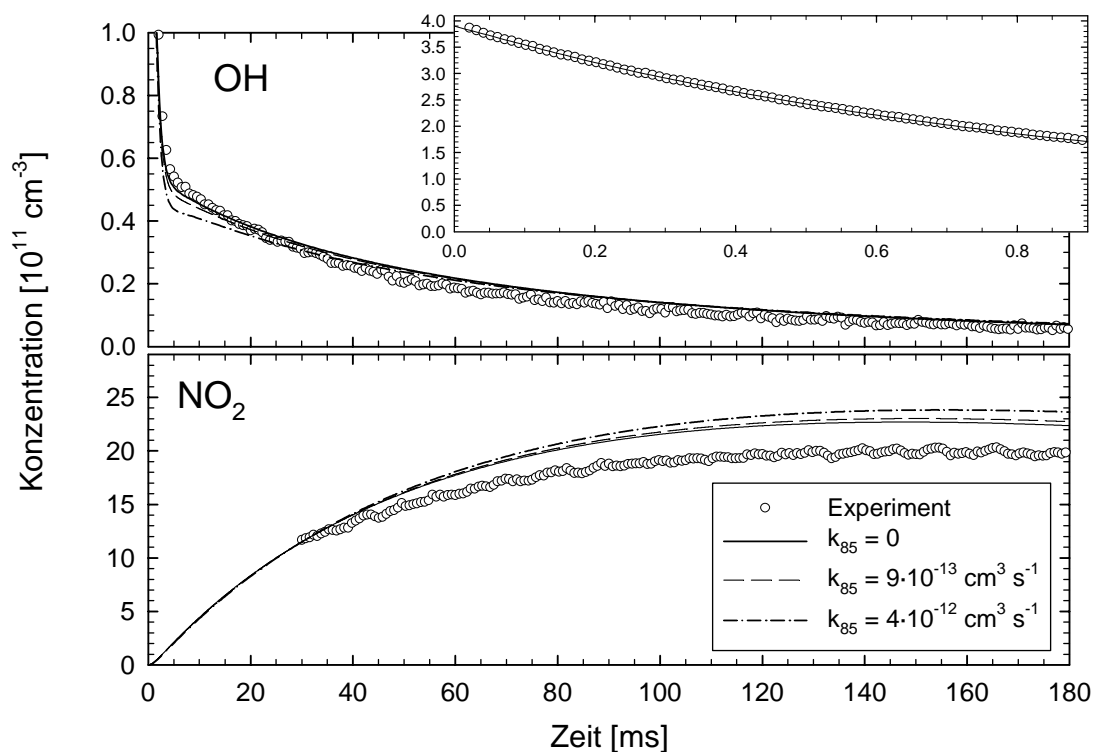


Abb. 5.54 Experiment der Methanol-Oxidation im Vergleich zu Simulationen mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten der Anlagerung von Sauerstoff an das Hydroxymethyl-Radikal. $[\text{NO}] = 2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

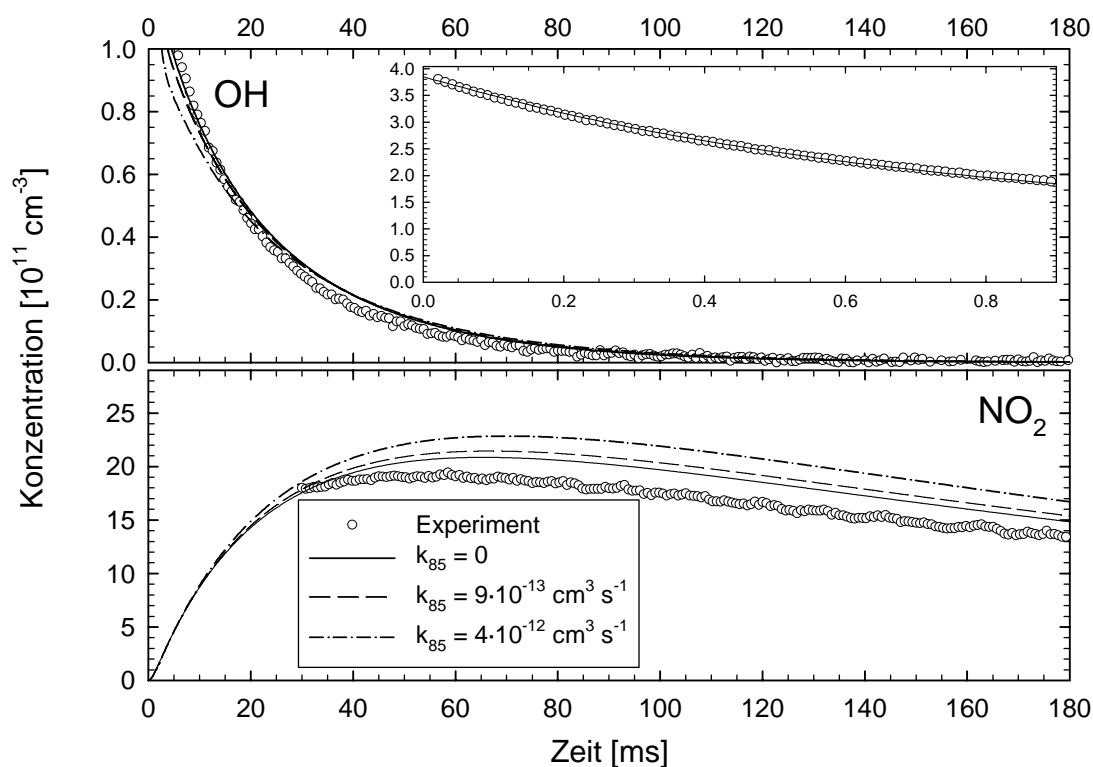


Abb. 5.55 Experiment der Methanol-Oxidation im Vergleich zu Simulationen mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten der Anlagerung von Sauerstoff an das Hydroxymethyl-Radikal. $[\text{NO}] = 6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

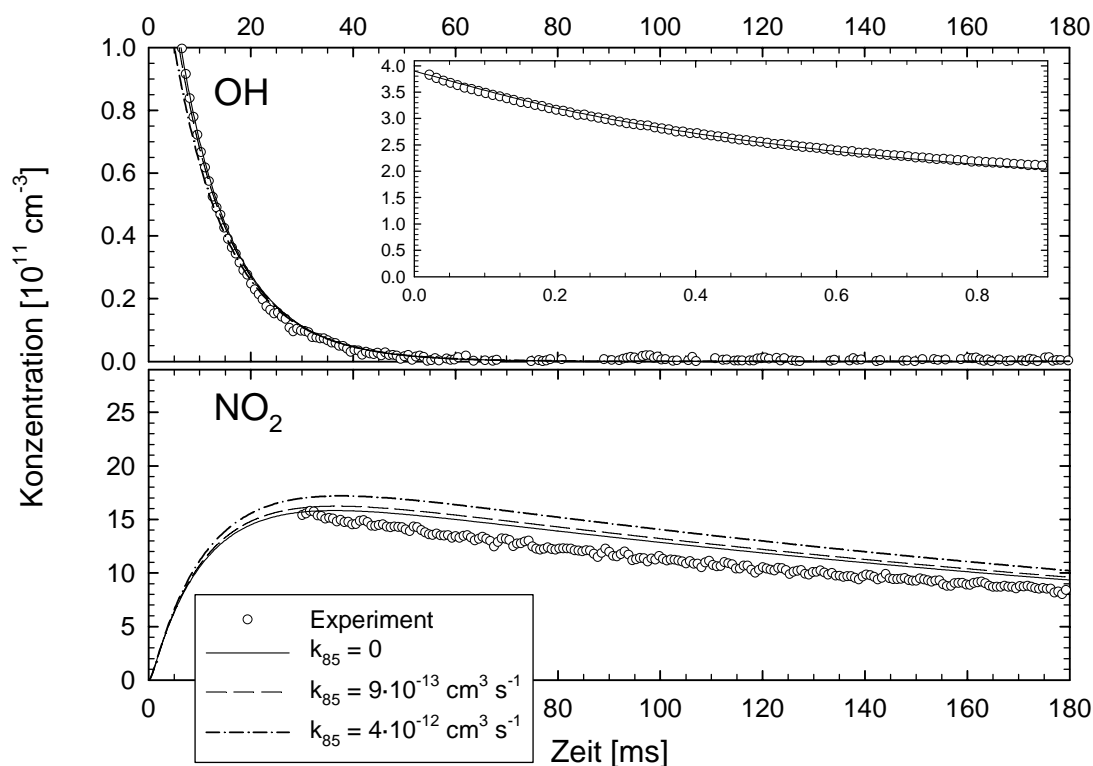


Abb. 5.56 Experiment der Methanol-Oxidation im Vergleich zu Simulationen mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten der Anlagerung von Sauerstoff an das Hydroxymethyl-Radikal. $[\text{NO}] = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

5.6 Oxidation von Toluol

Während die Mechanismen der vorangegangenen Reaktionssysteme bis auf kleinere Ausnahmen bekannt sind, sind die Geschwindigkeitskonstanten der bei der Oxidation von Toluol ablaufenden Reaktionen weitgehend unbekannt. Selbst welche Reaktionen ablaufen, ist zum Teil noch nicht gesichert, wie die Unterschiede zwischen dem MCM Version 3 und 3.1 zeigen [Bloss *et al.*, 2005; Jenkin *et al.*, 2003]. Der MCM (Master Chemical Mechanism) [Bloss *et al.*, 2005; Saunders *et al.*, 2003] stellt einen Versuch dar, ein auf Elementarreaktionen basierendes Reaktionssystem aufzustellen, mit dessen Hilfe die Atmosphären-Chemie simuliert werden kann. Der darin enthaltene Mechanismus der Photooxidation von Toluol gilt für atmosphärische Bedingungen und kann zur Simulation der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente nicht ohne weiteres verwendet werden.

Reaktionsmechanismen können nur übertragen werden, wenn sie alle möglichen Reaktionen beinhalten. Aufgrund der Vielzahl der in der Atmosphäre ablaufenden Reaktionen sind in dem MCM nur diejenigen aufgenommen worden, die unter atmosphärischen Bedingungen

bedeutsam sind. Was in einem Reaktionssystem eine wichtige Reaktion ist, entscheidet sich auch über die Konzentrationsverhältnisse. Da besonders die Oxidation von aromatischen VOCs eine hohe Abhängigkeit von der Stickstoffdioxid-Konzentration besitzt [Atkinson *et al.*, 2003; Atkinson *et al.*, 1994; Klotz *et al.*, 2002] und Stickstoffdioxid im Reaktor in einer weit höheren Konzentration als in der Atmosphäre vorliegt, kann der MCM nicht direkt für die Simulation der durchgeführten Experimente benutzt werden.

Darüber hinaus bilden im MCM sämtliche Reaktionen, deren Produkte mit molekularem Sauerstoff weiterreagieren, direkt die oxidierten Produkte, weil durch die hohe Sauerstoff-Konzentration in der Atmosphäre die Reaktionen so schnell ablaufen, dass ihre Zeitverzögerung nicht berücksichtigt werden muss. In den Laborexperimenten ist die Sauerstoff-Konzentration geringer und die Zeitauflösung, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, um mehrere Größenordnungen schneller, sodass die Experimente mit dieser Apparatur sogar zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoff-Reaktionen benutzt werden konnten [Hein, 1999].

Der atmosphärische Abbau des Toluols aus dem MCM wurde daher für die im Reaktor herrschenden Bedingungen modifiziert. Dazu wurde auch der etwas ältere Mechanismus RACM herangezogen [Stockwell *et al.*, 1997]. Die Geschwindigkeitskonstanten in diesem Mechanismus wurden zum Teil durch neu bestimmte ersetzt.

Zusätzlich trat ein weiteres Problem auf. Toluol wird durch den Laserpuls, der zur Photolyse des Wasserstoffperoxids benutzt wird, ebenfalls in signifikanten Mengen photolysiert. Die dabei auftretenden Fragmente sind in Kapitel 2.4 bzw. Abb. 2.4 beschrieben worden und initiieren, wie das Hydroxyl-Radikal, einen Abbau-Mechanismus.

Wasserstoff-Atome reagieren nahezu ausschließlich mit dem im Reaktor enthaltenen Sauerstoff. In dieser Reaktion bildet sich das Hydroperoxy-Radikal, das hauptsächlich mit NO reagiert. Über diese beiden Reaktionen wird, wie in den folgenden Reaktionsgleichungen gezeigt, das Hydroxyl-Radikal gebildet.



Da das Benzyl-Radikal durch die Photolyse in der gleichen Konzentration wie das Hydroxyl-Radikal gebildet wird, ist über die OH-Konzentration auch die des Benzyl-Radikals bekannt. Darüber hinaus konnte durch die Variation der Photolyseenergie und die Detektion der sich daraus ergebenden Konzentrationsänderungen des Hydroxyl-Radikals experimentell bestätigt

werden, dass das Toluol photolysiert wird. Die dazu durchgeführten Experimente sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

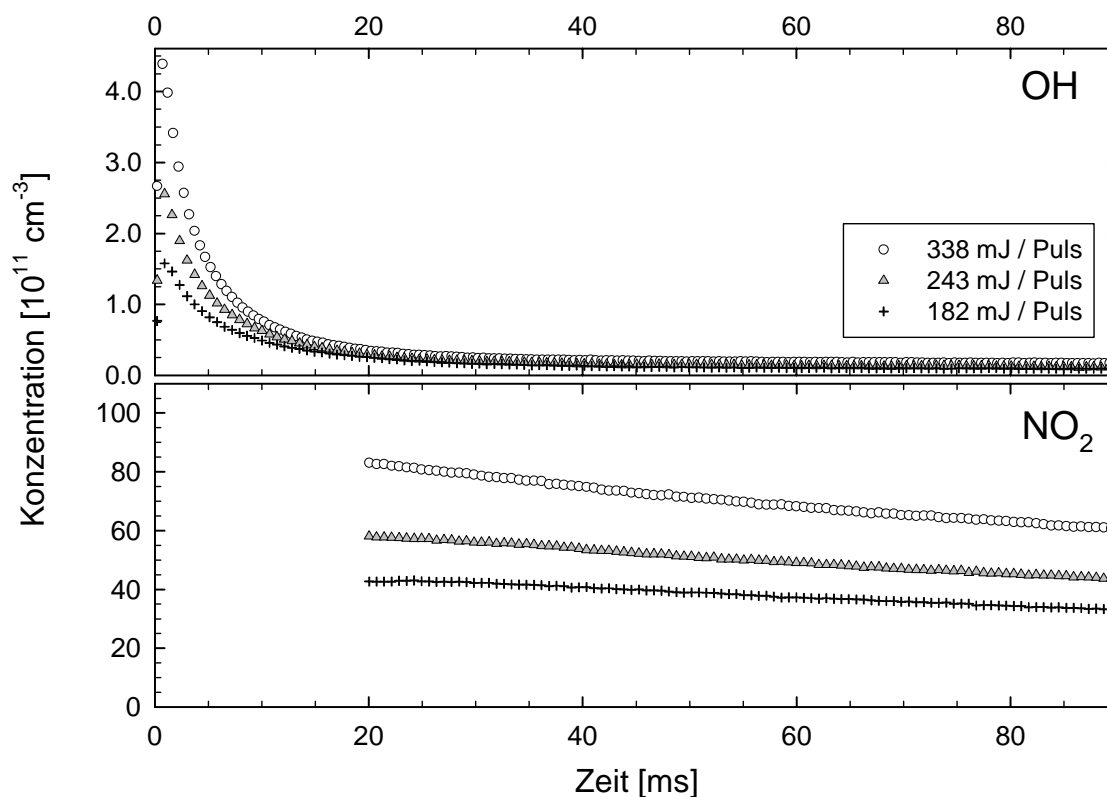


Abb. 5.57 Beobachtete Profile von OH und NO₂ in der Photolyse von Toluol-Mischungen durch Variation der Photolyseenergie. $[\text{Toluol}]_0 \sim 5 \cdot 10^{14}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.2 \cdot 10^{18}$ (in cm^{-3}).

Die Konzentrationen der beiden anderen Fragmente, Phenyl- und Methyl-Radikal, sind ohne weiteres nicht zu bestimmen. Es wurde daher durch Simulationen überprüft, ob der Einfluss der beiden Radikale so gering ist, dass sie nicht berücksichtigt werden müssen. Dabei zeigte sich, dass Phenyl- und Methyl-Radikal die Profile weit weniger beeinflussen als Wasserstoff-Atome und Benzyl-Radikale. Erst bei sehr hohen Konzentrationen von Phenyl- und Methyl-Radikalen ergibt sich eine Veränderung der simulierten Profile, die zur Vergrößerung der Abweichung zwischen Simulation und Experiment führen. Es ist daher davon auszugehen, dass Phenyl- und Methyl-Radikale die simulierten Profile nicht in entscheidender Weise beeinflussen und somit nicht berücksichtigt werden müssen.

Die Photolyse des Toluols macht die Bestimmung eines NOCON-Faktors für atmosphärische Bedingungen nahezu unmöglich. Es wird zwar auch durch den Angriff des Hydroxyl-Radikals das Benzyl-Radikal gebildet, aber nur zu etwa 7 %. Durch die Photolyse wird das Benzyl-Radikal in einer Ausbeute von 50 % erhalten, wenn man von den beiden anderen

Fragmenten absieht, die wahrscheinlich keinen Einfluss haben. Dass dadurch nicht die Produkte in der Verteilung des OH-Angriffs erhalten werden, ist offensichtlich.

Eine höhere Konzentration von Wasserstoffperoxid und damit eine höhere OH-Menge aus der Photolyse führt auch nicht zu einer Verbesserung. Das Hauptziel der Untersuchungen des Toluols war deshalb die Aufstellung eines Mechanismus, der die experimentellen Profile erklären kann. Mit diesem können dann die NOCON-Faktoren über Simulationen erhalten werden.

5.6.1 Beobachtete OH- und NO₂-Profile

In den Voruntersuchungen zur Konzentrationsbestimmung des Toluols konnte eine weitere Besonderheit der Oxidation von Toluol experimentell bestätigt werden.

Die Toluol-Konzentration wurde, wie schon in Kapitel 2.3 beschrieben, durch den Abfall der OH-Konzentration in Gegenwart von Toluol bestimmt. Dazu wurden Gasmischungen bestehend aus Toluol, Wasserstoffperoxid und Sauerstoff im Reaktor erzeugt, deren Konzentrationen so gewählt waren, dass durch die Photolyse eine mindestens zehnfach höhere OH-Konzentration als die des Toluols erhalten wurde. Dadurch kann der Abfall des photolytisch erzeugten Hydroxyl-Radikals nach pseudo-erster Ordnung ausgewertet werden, was bei Kenntnis der OH-Geschwindigkeitskonstanten eine Konzentrationsberechnung des Toluols ermöglicht. Ein OH-Profil dieser Experimente ist in der Abb. 5.58 gezeigt.

Auffällig ist bei diesen Experimenten die Absorption neben der OH-Linie. Es handelt sich dabei um die Absorption des Addukts, das aus der Addition des Hydroxyl-Radikals an das π -Elektronensystem des Toluols hervorgeht. Die Existenz des Addukts und seine Absorption neben der OH-Linie sind in der Literatur bekannt [Bohn, 2001; Klotz *et al.*, 1998]. Auch für das Benzol ist eine solche Adduktbildung bekannt [Fritz *et al.*, 1985].

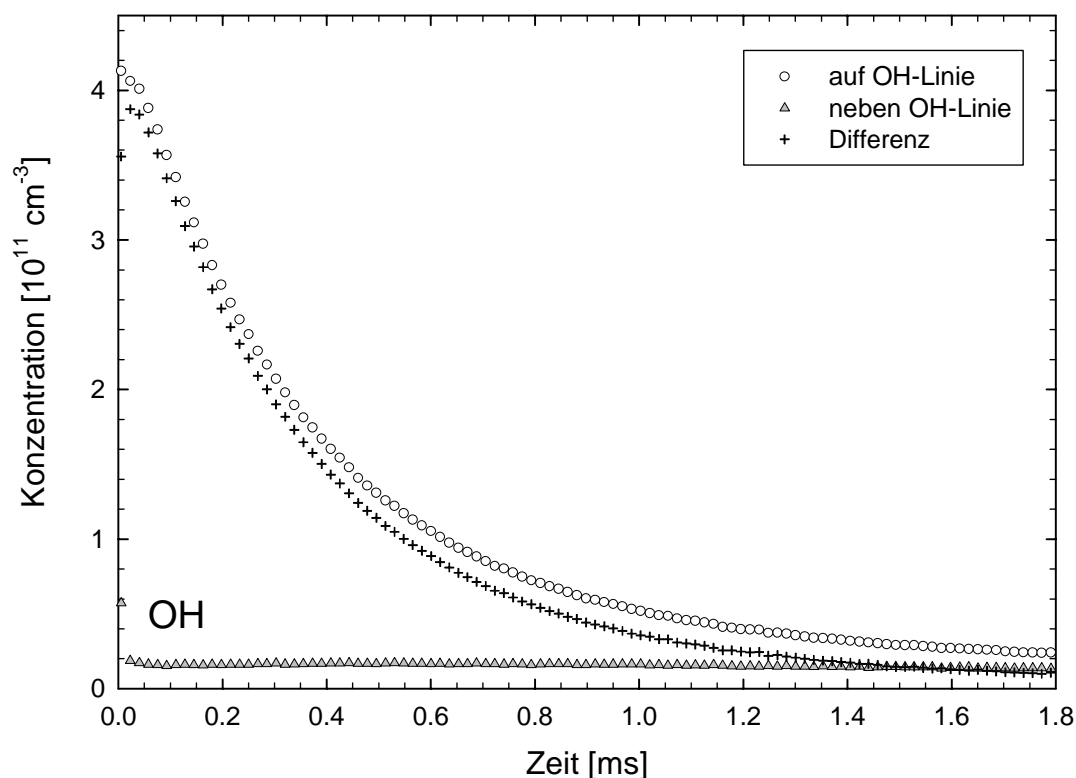


Abb. 5.58 Experimente zur Bestimmung der Toluol-Konzentration über eine Auswertung nach pseudo-erster Ordnung. OH-Profil, Absorption neben der OH-Linie und Differenz aus beiden. $[\text{Toluol}]_0 \sim 5 \cdot 10^{14}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.9 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$ (in cm^{-3}).

Da die Absorption des OH-Toluol-Addukts laut *Johnson* [2005] sehr viel breiter ist als die der OH-Linie, ist die separate Bestimmung der Absorption bzw. der Konzentration des Addukts und des Hydroxyl-Radikals möglich. Dazu wurden Experimente durchgeführt bei denen der OH-Nachweislasers auf bzw. neben der Linie emittierte und durch anschließende Differenzbildung die beiden Absorptionen getrennt erhalten.

Die Auftragung des natürlichen Logarithmus der erhaltenen Differenz gegen die Zeit sollte eine Gerade ergeben, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung bestimmt werden kann. In Abb. 5.59 wird aber deutlich, dass diese Art der Auftragung nur im ersten Teil mit einer Gerade angenähert werden kann. Die Abweichung ist auf den OH-Angriff an das Toluol zurückzuführen, denn im Gegensatz zu den bisher untersuchten Reaktionssystemen ist die Addition des Hydroxyl-Radikals an das Toluol reversibel. Durch den Zerfall des OH-Toluol-Addukts wird Hydroxyl-Radikal zurückgebildet, was für das Auftreten der Abweichung bei Zeiten größer 1 ms verantwortlich ist. Wird die Konzentration des Toluol auf 10^{14} cm^{-3} verringert, verschwinden die Abweichungen durch den Zerfall

in der logarithmischen Auftragung und die Konzentration des Toluols im Reaktor kann bestimmt werden.

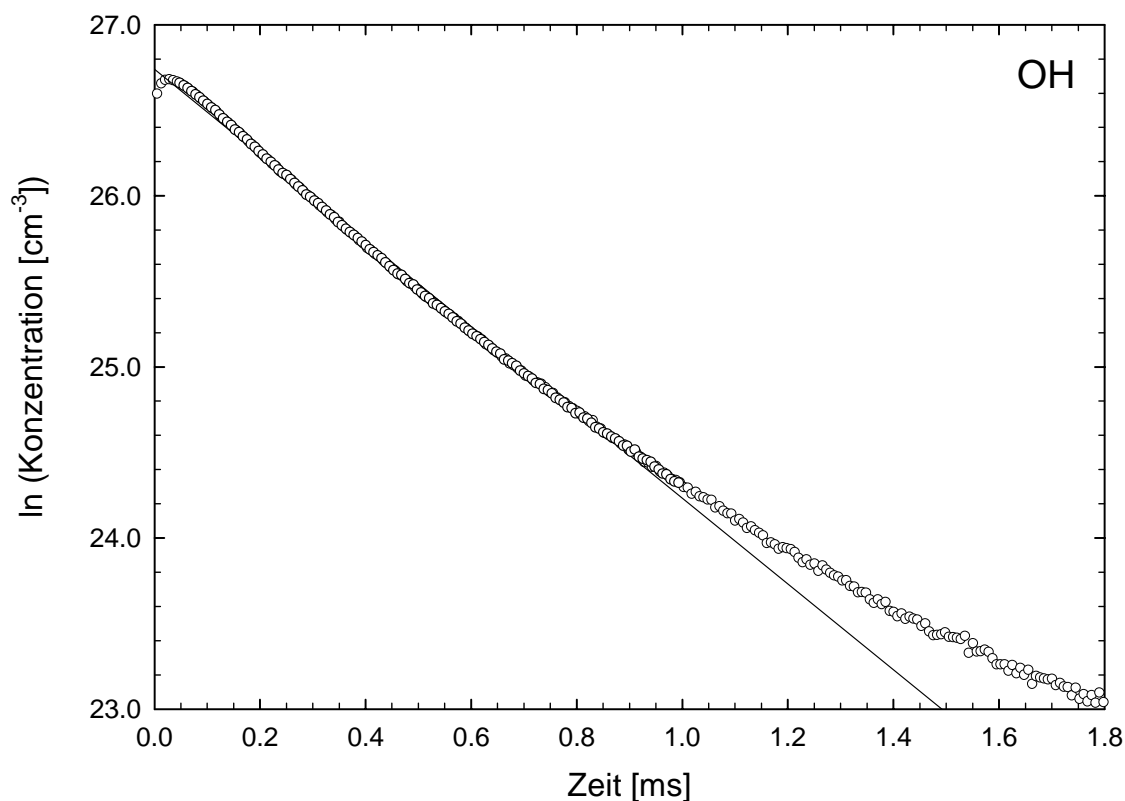


Abb. 5.59 Auftragung von $\ln([\text{OH}]_{\text{Diff}})$ gegen die Zeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung. Für die lineare Regression wurden nur die Messpunkte zwischen 0.05 und 1.0 ms berücksichtigt.

Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls des OH-Toluol-Addukts ist bereits in der Literatur bekannt [Atkinson *et al.*, 2003; Bohn, 2001]. Auch mit der hier verwendeten Apparatur ist es möglich, das Zeitverhalten des Addukts zu untersuchen, wenn die Wellenlänge des OH-Nachweises neben die OH-Linie justiert wird. Da sich die Absorption des Addukts in der Nähe der Nachweisgrenze des OH-Detektionssystems befindet, ist es allerdings erforderlich, den in Kapitel 4.4 beschriebenen Spiegeleffekt, von den erhaltenen Konzentrationsprofilen zu entfernen. Dazu werden in Abb. 5.60 Profile des OH-Nachweises der Experimente, in denen Toluol in der Reaktionsmischung vorhanden bzw. nicht vorhanden war, subtrahiert und so das Zeitverhalten des OH-Toluol-Addukts erhalten. Um die Konzentration des OH-Addukts aus den Absorptionmessungen zu erhalten, wurde zur Konzentrationsberechnung der Absorptionskoeffizient des Addukts von Johnson *et al.* [2005] ($9.6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$) verwendet. Trotz des starken Rauschens kann die Bildung und der Zerfall des Addukts beobachtet werden. Da die Geschwindigkeitskonstanten in der Literatur bereits bekannt sind und mit

diesen Untersuchungen NOCON-Faktoren bzw. ein Mechanismus für die Photooxidation von Toluol ermittelt werden sollten, wurde auf eine erneute Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verzichtet.

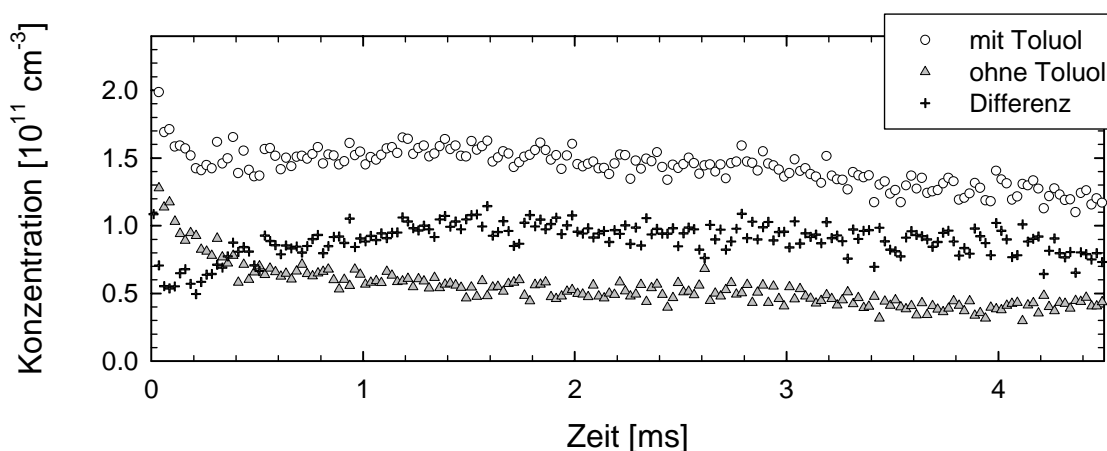


Abb. 5.60 Experimente mit und ohne Toluol und das daraus erhaltene Zeitverhalten des Toluol-OH-Addukts. $[\text{Toluol}]_0 = 10^{14}$ bzw. 0; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.8 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$ (in cm^{-3}). Die Absorption der Reaktionsmischung wurde mit dem OH-Nachweis, aber neben der OH-Linie bestimmt (siehe Text).

Experimente des Toluol-Reaktionssystems in Gegenwart von NO konnten, wie auch bei den übrigen Reaktionssystemen, durch die Photolyse von Wasserstoffperoxid gestartet werden. Zusätzlich kann das Reaktionssystem durch die Photolyse von Toluol selbst gestartet werden. Untersuchungen wurden mit beiden möglichen Startvarianten durchgeführt. Allgemein gilt für die Untersuchungen, dass die Konzentration des Toluols auf 10^{14} cm^{-3} gesenkt werden konnte, weil der Angriff des Hydroxyl-Radikals an Toluol in etwa sechsmal schneller ist als die entsprechende Reaktion des Propanes. Der Anteil der unerwünschten Nebenreaktionen des Hydroxyl-Radikals mit Wasserstoffperoxid wird aufgrund der höheren Geschwindigkeitskonstante auch bei der erniedrigten Konzentration klein gehalten.

Beginnen wird mit der Auswertung der erhaltenen Profile unter Verwendung von Wasserstoffperoxid. Die Konzentration des Toluols von 10^{14} cm^{-3} ist bereits oben begründet worden. Wasserstoffperoxid lag in der Reaktionsmischung in Konzentrationen von $3.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ vor. Die Experimente wurden mit den bereits bekannten NO-Konzentrationen von 2.0, 6.0 und $12 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ durchgeführt. Sauerstoff wurde in einer Konzentration von $1.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ zugegeben, um den Gesamtdruck von 50 mbar zu erreichen. Durch die Photolyse des Wasserstoffperoxids wurden Hydroxyl-Radikale in einer Konzentration von $3.8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt, was mittels zeitlich hochaufgelösten Experimenten bestimmt wurde. Die photolytisch aus Wasserstoffperoxid erzeugte OH-Menge ist zwar für Simulationen erforderlich, für die

Beschreibung der Profile ist, wie ein Vergleich mit Abb. 5.61 zeigt, die maximale OH-Konzentration besser geeignet. Zu erklären ist die etwas nach der Photolyse gebildete maximale OH-Konzentration durch die in etwa gleich starke Bildung des Hydroxyl-Radikals über die photolytisch erzeugten Wasserstoff-Atome und aus der Photolyse von Wasserstoffperoxid selbst.

In der folgenden Abbildung sind die Experimente bei den angegebenen NO-Konzentrationen zusammen aufgetragen. Von den OH-Profilen wurde die Absorption des Addukts abgezogen.

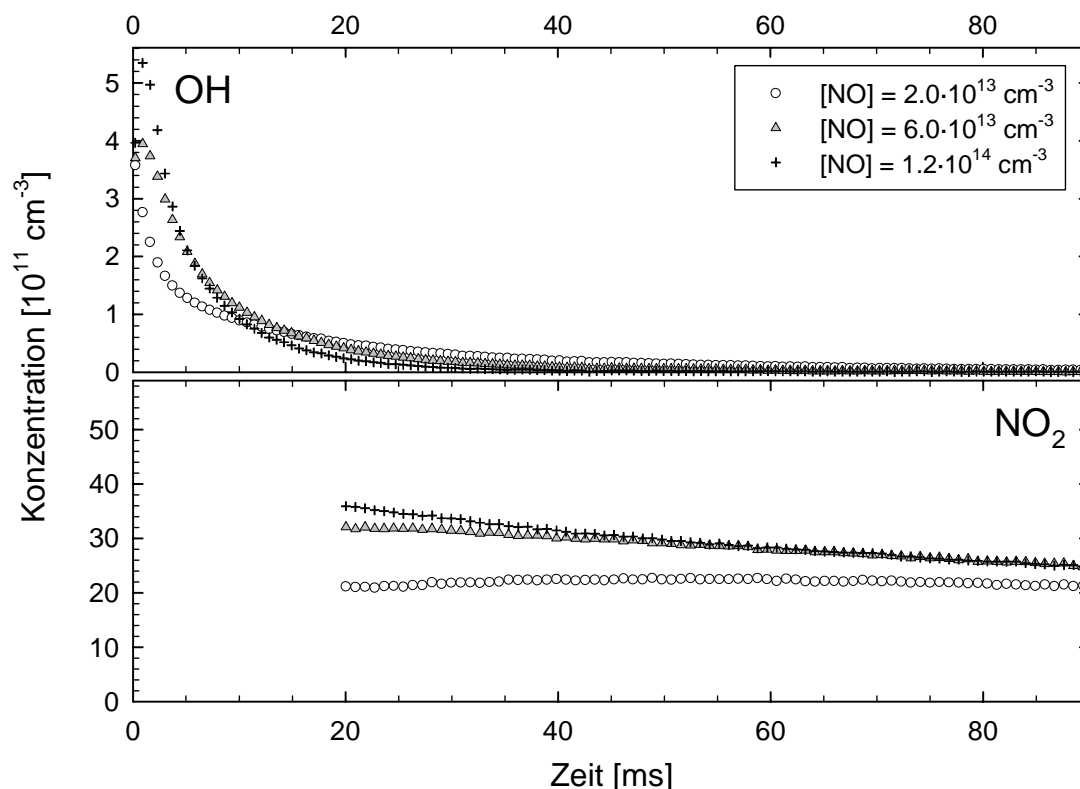


Abb. 5.61 Gemessene OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Toluol in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid und drei verschiedenen NO-Konzentrationen.

In den Experimenten werden in Abhängigkeit von der NO-Konzentration folgende maximale OH-Konzentrationen erreicht: Eine NO-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt eine maximale OH-Konzentration von $3.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Die Oxidation erzeugt in Gegenwart von $6.0 \cdot 10^{13}$ bzw. $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ NO maximale OH-Konzentrationen von 4.1 bzw. $5.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Die Variation der NO-Konzentration erzeugt auch in den OH-Profilen der Toluol-Oxidation deutliche Unterschiede. Der Konzentrationsverlauf des Experiments mit der niedrigsten NO-Konzentration zeigt als einziger einen initialen Abfall, der erst durch die Rückbildung des Hydroxyl-Radikals verlangsamt wird. Im Bereich der OH-Rückbildung zeigt das Profil dieses Experiments den langsamsten Abfall.

Dagegen zeigen die Kurvenverläufe der Experimente mit 6.0 und $12 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO einen initialen Anstieg der OH-Konzentration. Der Anstieg ist durch die Bildung von Hydroxyl-Radikalen aus Wasserstoff-Atomen der Photolyse des Toluols zu erklären. Die höhere NO-Konzentration sorgt für einen steileren Anstieg und eine höhere maximale OH-Konzentration als eine NO-Konzentration von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Auch der sich an das Maximum anschließende Abfall ist bei der höheren NO-Konzentration schneller. Der Abfall beider Experimente wird durch die OH-Rezyklierung abgebremst, wenn auch nicht so offensichtlich wie der OH-Konzentrationsverlauf des Experiments mit $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO.

Die Stickstoffdioxid-Bildung wird, wie auch schon bei den anderen Reaktionssystemen, durch die beschriebenen Kurvenformen der OH-Profile bestimmt. Bei hohen NO-Konzentrationen und damit nur einer kurzen Zeit, in der das Hydroxyl-Radikal vorliegt, ist die Stickstoffdioxid-Bildung schnell abgeschlossen und die Diffusion wird sichtbar. Bei Experimenten mit NO in einer Konzentration von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ erfolgt die Bildung über den gesamten Beobachtungsbereich und die Konzentration des Stickstoffdioxids ist in etwa konstant. Daher muss der Verbrauch und die Bildung annähernd gleich groß sein.

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Reaktionssystemen erscheint es in der Toluol-Oxidation so, dass bei einer hohen NO-Konzentration viel Stickstoffdioxid gebildet wird. Es gilt hier aber zu berücksichtigen, dass die Stickstoffdioxid-Profile von der Diffusion überlagert sind und somit keine verlässliche Aussage über die absolut gebildete Stickstoffdioxid-Konzentration getroffen werden kann. Die höheren Stickstoffdioxid-Konzentrationen der Experimente mit höheren NO-Konzentrationen in der Abb. 5.61 sind vor allem auf eine schnellere Bildung des Hydroxyl-Radikals zurückzuführen. Die Geschwindigkeit der Produktion von Hydroxyl-Radikalen aus den photolytisch erzeugten Wasserstoff-Atomen ist von der Konzentration des NO abhängig. Daher wird bei einer höheren NO-Konzentration das Hydroxyl-Radikal und als Folge davon auch das Stickstoffdioxid schneller gebildet. Durch eine schnelle Bildung des Stickstoffdioxids können höhere maximale Konzentrationen erreicht werden, weil in der kürzeren Zeit die Diffusion nicht so stark wirksam werden kann. Zusätzlich werden durch hohe NO-Konzentrationen auch Nebenreaktionen des Hydroperoxy-Radikals zurückgedrängt. Dieses Radikal kommt als Zwischenprodukt in der Bildung der Hydroxyl-Radikale aus den Wasserstoff-Atomen vor.

Neben den Experimenten mit Wasserstoffperoxid als OH-Vorläufer wurden auch Experimente ohne Wasserstoffperoxid durchgeführt. In diesen Experimenten werden die Hydroxyl-Radikale ausschließlich über die in der Photolyse von Toluol erzeugten Wasserstoff-Atomen gebildet. Die Konzentrationen dieser Experimente entsprechen denen

mit Wasserstoffperoxid. Berücksichtigt werden musste nur der fehlende Gasstrom des Sättigers, mit dem das Wasserstoffperoxid in die Reaktionsmischung gebracht wurde. Die Sauerstoff-Konzentration wurde auf $1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erhöht, um den Gesamtfluss wieder auf 4 slm zu bringen. In Abb. 5.62 ist von den gezeigten OH-Profilen bereits die Absorption des Addukts subtrahiert worden. In den Experimenten mit 2.0 bzw. $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO wurden maximale OH-Konzentrationen von 1.4 bzw. $2.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Eine NO-Konzentration von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ führt zu einer maximalen OH-Konzentration von $3.95 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. In allen drei gezeigten Experimenten steigt die OH-Konzentration zuerst an und fällt nach dem Erreichen der maximalen OH-Konzentration wieder ab. Anstieg und Abfall der Konzentration werden mit steigender NO-Konzentration schneller, was auf die NO-Abhängigkeit der Bildung von Hydroxyl-Radikalen aus Wasserstoff-Atomen und der NO-Abhängigkeit der OH-Rezyklierung zurückzuführen ist.

Die Profile des Stickstoffdioxids zeigen in etwa das gleiche Bild wie bei den Experimenten mit Wasserstoffperoxid, nur auf geringerem Niveau.

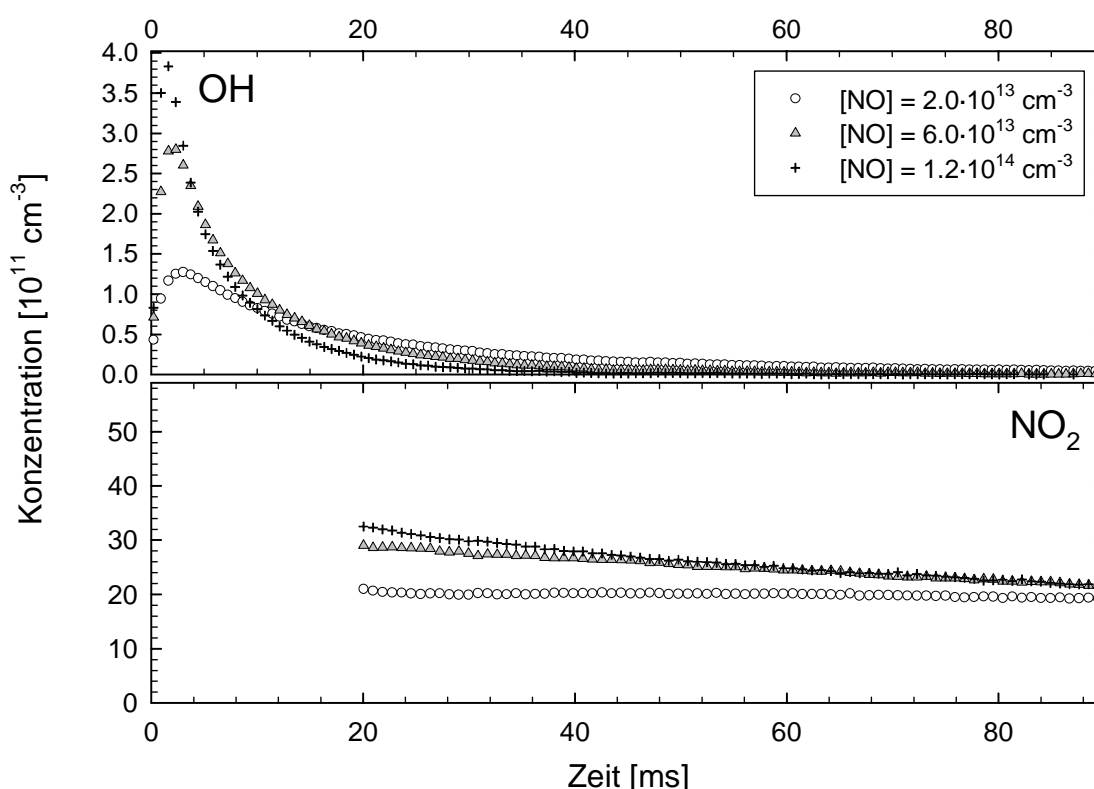


Abb. 5.62 Experimentelle OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Toluol ohne Wasserstoffperoxid für drei verschiedene NO-Konzentrationen.

Im vorangehenden Kapitel wurde erwähnt, dass durch eine Erhöhung der OH-Menge aus der Photolyse des Wasserstoffperoxids die Produktverteilung nicht unbedingt in Richtung derjenigen verändert wird, die durch den reinen Angriff des Hydroxyl-Radikals erhalten wird. Da die Photolyse des Toluols im Vergleich zum Angriff durch das Hydroxyl-Radikal einen zu großen Anteil an Benzyl-Radikal erzeugt, sollte durch eine erhöhte OH-Menge aus der Photolyse von Wasserstoffperoxid der Anteil der Produkte aus der Toluol-Photolyse zurückgedrängt werden. Durch eine Differenzbildung zwischen den oben beschriebenen Experimenten mit und ohne Wasserstoffperoxid kann gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung der aus dem Wasserstoffperoxid stammenden Hydroxyl-Radikale die Produktausbeute nicht linear erhöht wird. Es wäre möglich, dass die Mechanismen der beschriebenen Startmöglichkeiten ohne Wechselwirkungen nebeneinander ablaufen. Dazu sollte aber die Differenz zwischen Experimenten, die nur durch die Photolyse des Toluols gestartet werden, und denen, in denen zusätzlich Wasserstoffperoxid verwendet wird, diejenigen Konzentrationsprofile ergeben, die durch die reine Photolyse von Wasserstoffperoxid erhalten werden. Wie in der folgenden Abbildung gezeigt, werden aber nicht die Profile erhalten, die aus der alleinigen Photolyse von Wasserstoffperoxid ergeben würden.

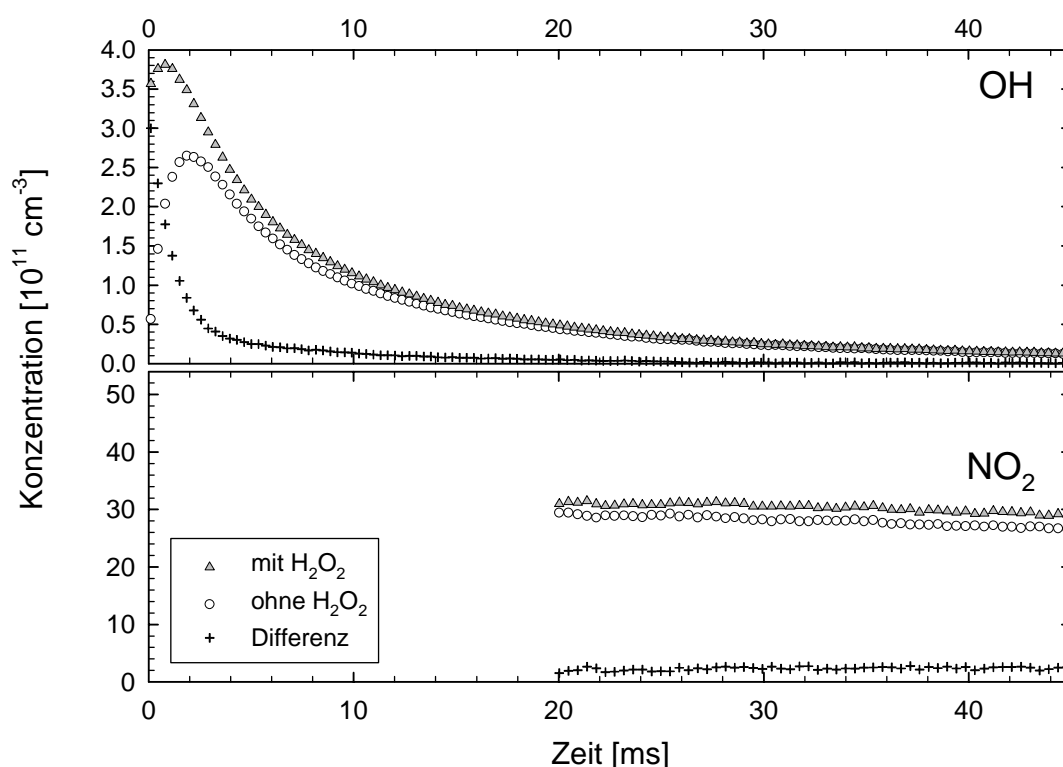


Abb. 5.63 Experimente zur Toluol-Oxidation mit und ohne Wasserstoffperoxid sowie deren Differenz. $[\text{Toluol}]_0 = 1.0 \cdot 10^{14}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.3 \cdot 10^{13}$ bzw. 0; $[\text{O}_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$ (in cm^{-3}).

Das OH-Profil der Differenz entspricht durchaus dem erwarteten Ergebnis: Ein steiler initialer Abfall der OH-Konzentration, der durch die Rückbildung des Hydroxyl-Radikals abgeschwächt wird. Die Differenz der Stickstoffdioxid-Profile entspricht nicht dem Ergebnis, das aus dem Verlauf des Differenz-OH-Profils zu erwarten wäre. Die Differenz der Stickstoffdioxid-Profile ergibt eine zu kleine Konzentration.

Die über die beiden Vorläufersubstanzen gebildeten Radikale reagieren also nicht nebeneinander, sondern miteinander. Eine Erhöhung der Hydroxyl-Radikale aus der Wasserstoffperoxid-Photolyse führt also nicht zu einer Erhöhung der Produktausbeuten des OH-initiierten Mechanismus, sondern zu einer komplizierten Wechselwirkung der darin auftretenden Radikale mit denen des Mechanismus der Toluol-Photolyse.

5.6.2 Vergleich mit mechanistischen Simulationen

Obwohl zahlreiche Untersuchungen zur Toluol-Oxidation durchgeführt worden sind, ist deren Mechanismus bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Die Reaktionen des Mechanismus bis zu den Endprodukten sind inzwischen bekannt, aber noch nicht vollständig gesichert, wie dem Vergleich von aufeinander folgenden Publikationen entnommen werden kann [Bloss *et al.*, 2005; Jenkin *et al.*, 2003]. Der derzeitige Wissensstand wird durch die Abb. 5.64 wiedergegeben.

Die Verzweigungsverhältnisse konnten für dieses Reaktionssystem nicht berechnet werden, da bisher noch nicht alle Geschwindigkeitskonstanten bekannt sind. Schon die Geschwindigkeitskonstante für den Angriff des Hydroxyl-Radikals an Toluol ist in den etablierten Datenbanken [Atkinson *et al.*, 2005; Sander *et al.*, 2003] nicht enthalten. Es existieren zwar für diese und weitere Reaktionen der Toluol-Oxidation experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten aus anderen Quellen, aber die Geschwindigkeiten der Folgereaktionen des hydroxycyclohexadienyl-artigen Peroxy-Radikals gehören nicht dazu. Sind Geschwindigkeitskonstanten nicht experimentell bestimmt worden, können sie in der Regel aufgrund der Radikalstruktur abgeschätzt werden [Atkinson, 1987; Kwok *et al.*, 1995]. Aber auch über dieses Verfahren können nicht alle benötigten Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden, weil für die beteiligten Radikale noch kein Näherungsverfahren existiert. Ab dem Peroxy-Radikal kann also kein vollständiger Mechanismus mehr aufgestellt werden.

Da es sich bei den Reaktionen des hydroxycyclohexadienyl-artigen Peroxy-Radikals um einen Hauptkanal der Toluol-Oxidation handelt, mussten die Reaktionen in anderer Form in den Mechanismus integriert werden.

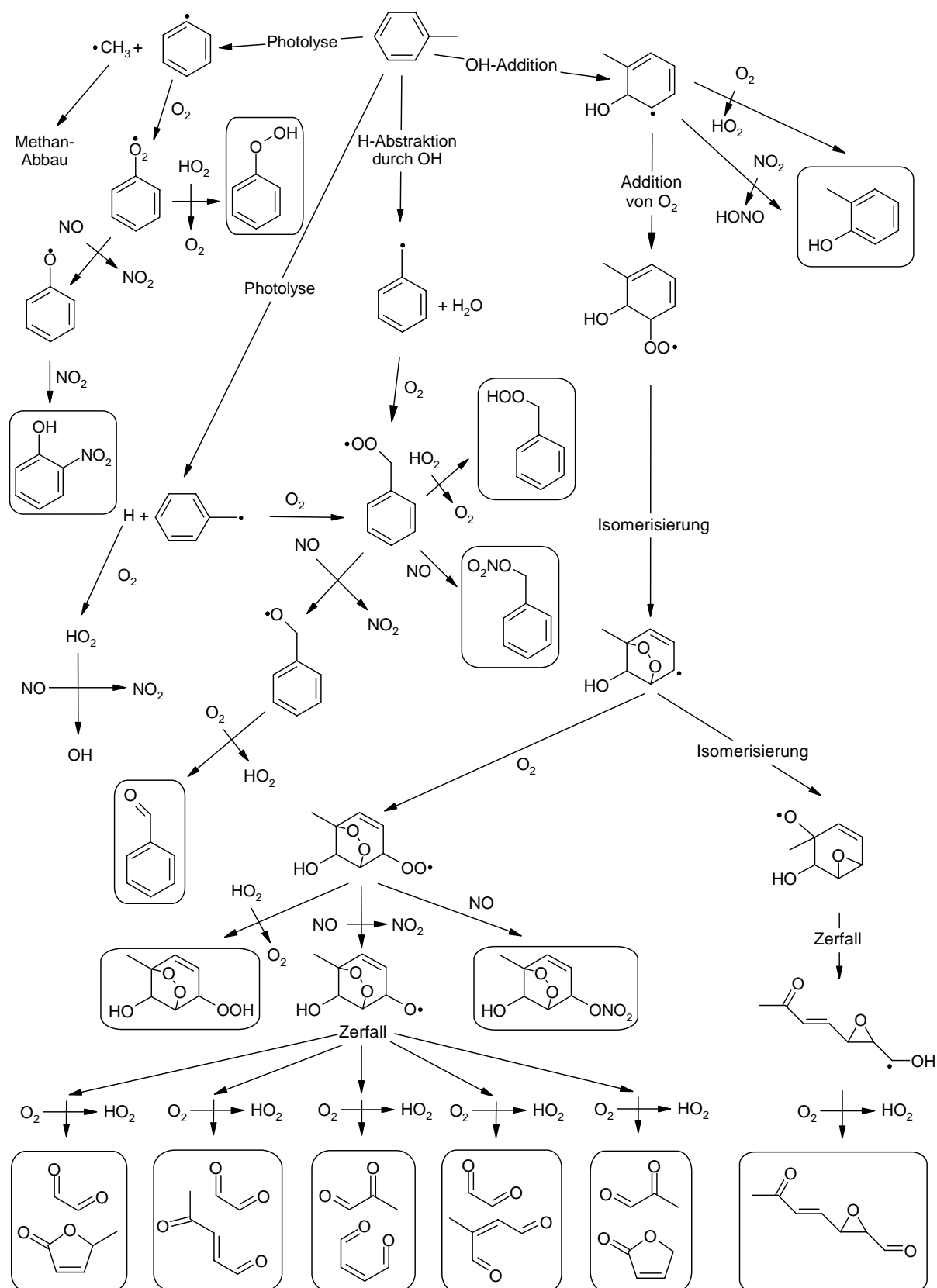


Abb. 5.64 Schematischer Mechanismus der Toluol-Oxidation unter den Bedingungen der durchgeführten Experimente. Die Abbildung gibt lediglich die Reaktionskanäle und nicht die Verzweungsverhältnisse wieder. Stabile Produkte sind eingefasst.

Da die Produkte der Toluol-Oxidation und deren Verteilung bekannt sind [Bloss *et al.*, 2005; Volkamer *et al.*, 2000], war es möglich, die Reaktionen von dem hydroxycyclohexadienyl-artigen Radikal bis zu den Produkten in einer Reaktionen zusammenzufassen. Diese Zusammenfassung oder „lumping“ wird mangels detaillierter Informationen auch hier benutzt und stammt aus RACM [Stockwell *et al.*, 1997]. Der sich daraus ergebende Mechanismus ist im Anhang aufgelistet. Aufgrund der komplexen organischen Moleküle, die bei der Toluol-Oxidation auftreten, gibt es im Anschluss an die tabellarische Auflistung eine Zuordnung zwischen den im Mechanismus benutzten Abkürzungen und den Strukturformeln. Der Mechanismus umfasst als Startreaktionen sowohl die Photolyse des Toluols als auch seine Oxidation durch das Hydroxyl-Radikal. Die Folgereaktionen der photolytisch gebildeten Phenyl- und Methyl-Radikale werden in dem hier aufgestellten Mechanismus nicht weiter berücksichtigt, da sie keinen entscheidenden Einfluss auf die Profile haben.

Der aufgestellte Mechanismus der Toluol-Oxidation bildete die Grundlage für die durchgeführten Simulationen. Da die Simulationen mit den Experimenten aus Kapitel 5.6.1 verglichen werden, sind deren Konzentrationen in den Simulationen als Startwerte benutzt worden. Dies umfasste auch die Konzentration des zeitlich konstanten Stickstoffdioxids. Zusätzlich mussten für die Simulationen die Konzentrationen an Wasserstoff-Atomen und Benzyl-Radikalen durch die Photolyse des Toluols bestimmt werden. Dies geschah über das OH-Maximum zu Beginn der Messungen. Mechanistische Betrachtungen zeigen, dass das Maximum in Experimenten ohne Wasserstoffperoxid auf die Bildung von Hydroxyl-Radikalen aus Wasserstoff-Atomen zurückzuführen ist. Die Konzentration der Wasserstoff-Atome wurde so gewählt, dass das Maximum des OH-Profiles von Simulation und Experiment übereinstimmen. Die so erhaltene Startkonzentration an Wasserstoff-Atomen wurde für die initiale Konzentration an Benzyl-Radikalen übernommen.

Diese Auswertung kann bei Experimenten mit Wasserstoffperoxid nicht angewendet werden. Durch die Überlagerung des OH-Maximums von Hydroxyl-Radikalen aus der Wasserstoffperoxid-Photolyse kann aus Anpassungen an das Maximum nicht mehr die initiale Menge an Wasserstoff-Atomen bestimmt werden. Es werden daher in den Abb. 5.65, Abb. 5.66 und Abb. 5.67 nur Experimente ohne Wasserstoffperoxid mit Simulationen verglichen. Die OH-Profile dieser Experimente sind um die Absorption des OH-Addukts berichtigt worden. Aus den Experimenten geht hervor, dass in den OH-Profilen zuerst eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation existiert. Das ist auf die Anpassung der Konzentrationen der photolytisch erzeugten Wasserstoff-Atome und Benzyl-Radikale zurückzuführen. Der Abfall des OH-Maximums wird noch gut wiedergegeben. Dieser Bereich wird

durch die Geschwindigkeitskonstante des Angriffs von Hydroxyl-Radikalen an das Toluol bestimmt. Durch die Übereinstimmung wird die verwendete Geschwindigkeitskonstante bestätigt. Im Zeitbereich, in dem die Rückbildung des Hydroxyl-Radikals stärker wird, entsteht eine Abweichung zwischen Simulation und Experiment. Diese Abweichungen müssen aus der Zusammenfassung des Mechanismus resultieren, da in den Reaktionen von hydroxycyclohexadienyl-artigem Peroxy-Radikal bis zu den Produkten das Ausmaß der Rezyklisierung bestimmt wird. Durch die Zusammenfassung der 18 Reaktionen zu einer einzigen kann sich auch das Zeitverhalten, mit dem die Produkte gebildet werden, ändern. Die zu hohen Konzentrationen der simulierten OH-Profile sind auch die Ursache für die Abweichungen des Stickstoffdioxid-Profils der Simulation von dem experimentellen.

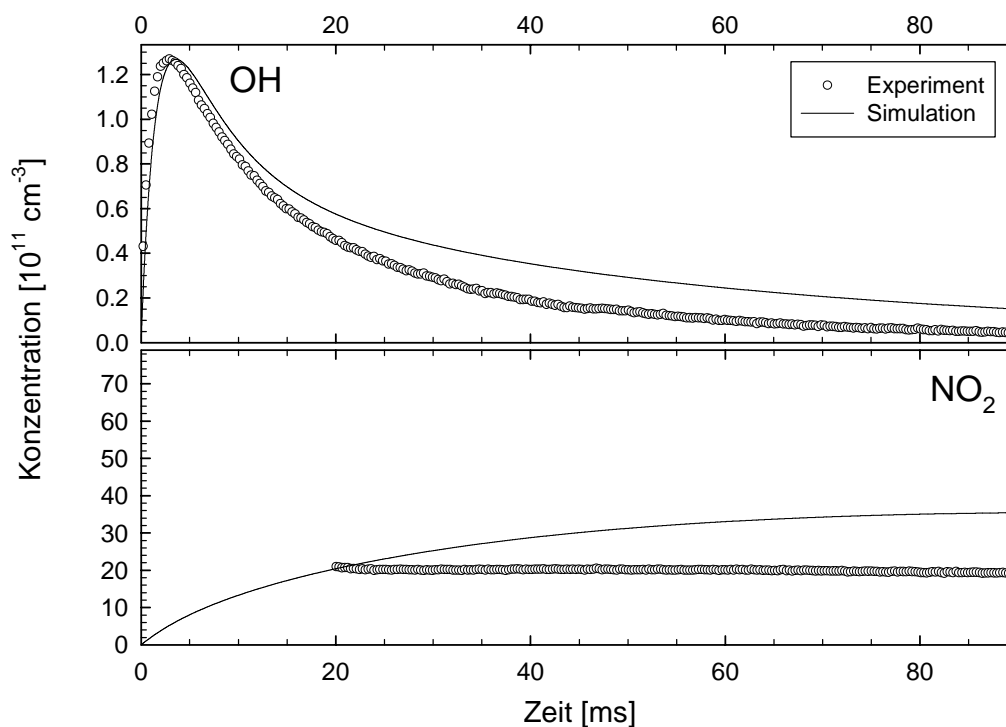


Abb. 5.65 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Toluol ohne Wasserstoffperoxid in Gegenwart von $2.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO.

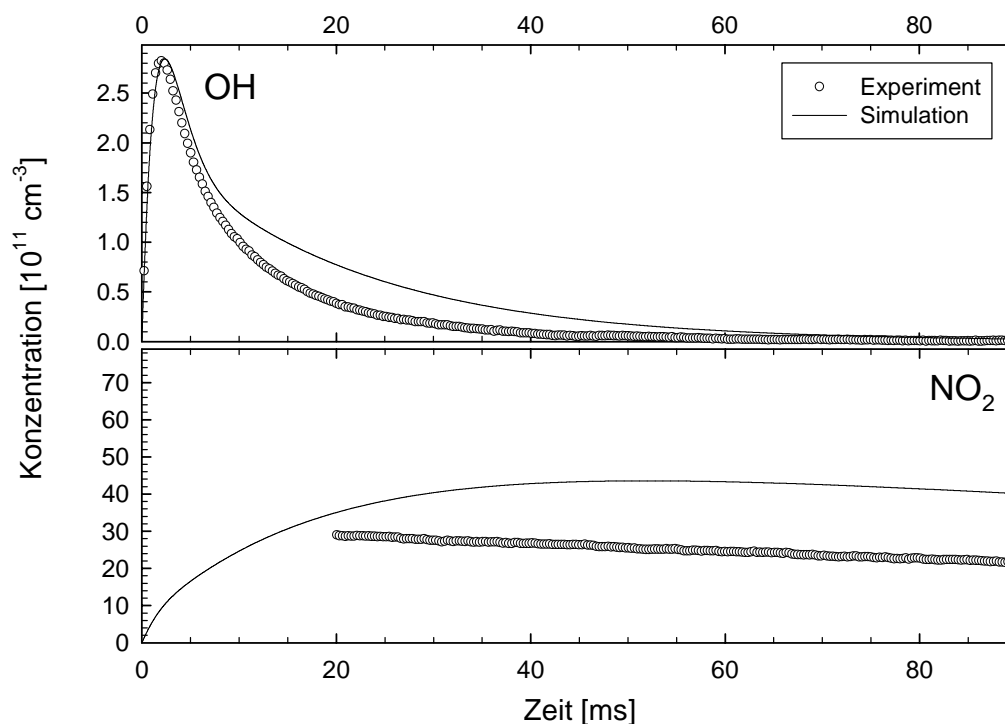


Abb. 5.66 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Toluol ohne Wasserstoffperoxid in Gegenwart von $6.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ NO.

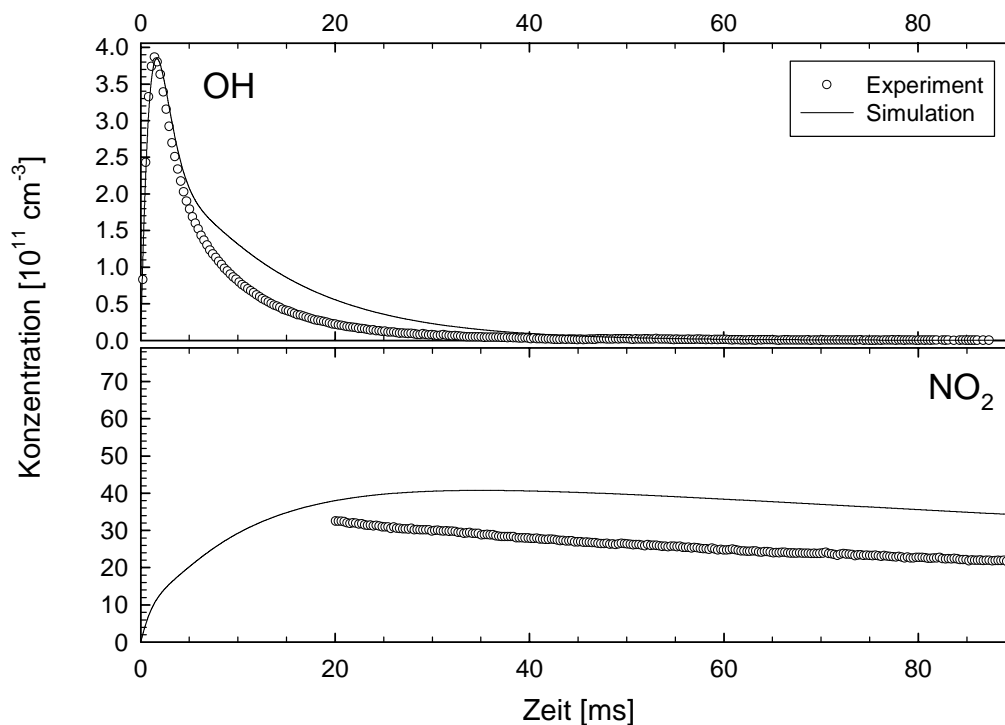


Abb. 5.67 Experimentelle und simulierte OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von Toluol ohne Wasserstoffperoxid in Gegenwart von $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ NO.

Auf eine Simulation von Experimenten mit Wasserstoffperoxid wurde verzichtet, da schon in dem einfacheren Fall ohne Wasserstoffperoxid keine Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erhalten wurde. Darüber hinaus sind diese Experimente ohne weiteres nicht zu simulieren, weil die photolysierte Menge an Toluol nicht bestimmt werden kann.

Sollen Simulationen und Experimente zur Übereinstimmung gebracht werden, ist es erforderlich, die zusammengefassten Reaktionen weiter zu untersuchen, um die Informationen über das Ausmaß der Rezyklierung und die gebildeten Produkte zu bestätigen. Zurzeit existiert nur die Zusammenfassung des RACM [Stockwell *et al.*, 1997]. Eventuell wird es für die hier durchgeführten Experimente auch erforderlich, die Zusammenfassung zumindest teilweise in ihre Einzelreaktionen aufzugliedern. Dies ist auch Gegenstand der aktuellen Forschung [Bloss *et al.*, 2005]. Leider kann der publizierte Mechanismus nicht direkt für die hier durchgeführten Arbeiten verwendet werden, da er für atmosphärische Bedingungen aufgestellt wurde.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Erkenntnisse des VOC-Abbaus in der urbanen, also belasteten Atmosphäre weiter zu vertiefen und die zur Beschreibung des Abbaus erforderlichen Mechanismen auf einen allgemeingültigen Parameter zu reduzieren. Dazu wurde der NOCON-Faktor eingeführt, der die Abbaumechanismen bezüglich der Bildung eines der wichtigsten Schadstoffe, dem Ozon, beschreibt. Der NOCON-Faktor wurde zuerst an einfachen Systemen, Ethan und Propan, verifiziert. Daran anschließend sollte er für Reaktionssysteme bestimmt werden, deren Mechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Es handelte sich dabei um die Photooxidationen von Methanol und Toluol.

Die Untersuchungen der Mechanismen und die Bestimmung der NOCON-Faktoren wurden mithilfe von Experimenten und numerischen Simulationen durchgeführt. In den Experimenten wurde der VOC-Abbau durch die gepulste Photolyse von Wasserstoffperoxid gestartet, was gegenüber kontinuierlichen Experimenten genauere Ergebnisse ermöglicht. Der zeitliche Verlauf des Abbaus wurde durch die laserspektrometrische Detektion des Hydroxyl-Radikals und des Stickstoffdioxids verfolgt. Beide Substanzen stellen Schlüsselspezies der VOC-Oxidation dar, über die eine Charakterisierung des Abbaus möglich ist. Überprüft und erweitert wurden die Erkenntnisse des VOC-Abbaus durch numerische Simulationen, die mit dem Programm GEPASI durchgeführt wurden. Dies umfasste auch die Aufstellung von zum Teil komplexen Mechanismen.

In den letzten Jahren konnten durch die gestiegene Leistungsfähigkeit der Computer immer detailliertere Modelle zur Simulation der Atmosphären-Chemie eingesetzt werden. Trotzdem besteht ein Bedarf an vereinfachten Mechanismen, in der Literatur als „lumped mechanisms“ bezeichnet. Diese Art von Mechanismen ist immer dann erforderlich, wenn die Atmosphären-Chemie im Zusammenhang mit Transportmodellen simuliert werden soll. Das wichtigste Beispiel für eine Kombination von Modellen ist die gleichzeitige Simulation der Troposphären-Chemie und der Meteorologie. Der NOCON-Faktor stellt einen Ansatz zu der benötigten Vereinfachung dar. Er gibt die pro oxidiertem VOC gebildete Menge an Stickstoffdioxid an, was mathematisch mit der Gleichung 4.2 wiedergegeben wird:

$$\text{NOCON} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta[\text{VOC}]}$$

Dieser Faktor ermöglicht Rückschlüsse auf die Ozon-Bildung durch den Abbau von VOCs, weil Stickstoffdioxid, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, der wichtigste Vorläufer des Ozons ist. Besonders zu erwähnen ist die Unabhängigkeit des NOCON-Faktors von den Reaktions-

mechanismen.

Die hier verwendete Apparatur ist zur Bestimmung von NOCON-Faktoren geeignet, weil der zeitliche Verlauf der Stickstoffdioxid-Konzentration über einen empfindlichen Nachweis direkt zugänglich ist und dazu das Konzentrations-Zeit-Profil des Hydroxyl-Radikals aufgenommen wird. Mit dem OH-Profil kann der Verbrauch an VOC bestimmt werden, da das Integral unter dem OH-Profil proportional zum verbrauchten VOC ist. In Kapitel 4.2 konnte gezeigt werden, dass der VOC-Verbrauch der Fläche unter dem OH-Profil (F) multipliziert mit der Geschwindigkeitskonstante des OH-Angriffs an den VOC (k_{OH}) und der Konzentration des VOCs zu Beginn des Experiments ($[\text{VOC}]_0$) entspricht.

$$F \cdot k_{\text{OH}} \cdot [\text{VOC}]_0 \equiv \Delta[\text{VOC}]$$

Dieser Zusammenhang wurde durch numerische Simulationen bestätigt.

Bevor NOCON-Faktoren aus den experimentellen Daten bestimmt werden konnten, musste der Reaktor in aufwändigen Untersuchungen charakterisiert werden. Mit der in Kapitel 2 beschriebenen Apparatur sind schon zahlreiche Untersuchungen von atmosphärischen Vorgängen durchgeführt worden. Wasserstoffperoxid ist aber noch nicht als Vorläufer für das Hydroxyl-Radikal eingesetzt worden. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Reaktionssystemen benötigt die OH-initiierte Photooxidation eines VOCs unter NO-reichen Bedingungen zum Teil einige hundert Milisekunden, bis die Reaktionskette zum Stillstand kommt. Da die Photooxidation bis zum Stillstand des Kettenmechanismus verfolgt werden muss, weil nur so die NOCON-Faktoren bestimmt werden können, mussten die experimentellen Konzentrations-Zeit-Profile um einen Faktor 10 länger als früher aufgezeichnet werden. Die Aufzeichnung der Konzentrationsprofile bis 180 ms macht sie empfindlich gegenüber der Diffusion. Es wurden daher die in Kapitel 5.1 beschriebenen Photolyseexperimente mit HNO_3 durchgeführt, aus denen die Diffusion des Stickstoffdioxids ermittelt werden konnte. Die Diffusion des Hydroxyl-Radikals konnte nicht direkt den Profilen entnommen werden. Diese Diffusion wurde durch Vergleich des experimentellen mit einem simulierten Profil des Hydroxyl-Radikals erhalten. Darüber hinaus ermöglichten die Photolyseexperimente die Kalibration des OH-Absorptionskoeffizienten. Dieser wurde gegenüber dem bisher verwendeten um etwa 20 % verkleinert und entspricht jetzt dem theoretischen Wert.

Nachdem die reaktorspezifischen Einflüsse auf die Konzentrations-Zeit-Profile bestimmt worden waren, konnte das einfachste Reaktionssystem – die Photooxidation von Wasserstoffperoxid – untersucht werden. Die Photooxidation von Wasserstoffperoxid unter NO-reichen

Bedingungen beinhaltet zwar die für die VOC-Oxidation typische OH-Rezyklierung, ihr Mechanismus ist aber wesentlich einfacher.

Zur Validierung der experimentellen Profile wurde ein Mechanismus der Photooxidation aufgestellt, der auf Literaturdaten beruht. Die Vorgehensweise zur Aufstellung der Mechanismen ist in dieser Arbeit vereinheitlicht worden. Darüber erhaltenene Mechanismen wurden mit dem Programm GEPASI simuliert. Ausführlich sind das Programm und die Aufstellung der Mechanismen in Kapitel 3 beschrieben. Die Simulationen ermöglichten die Identifizierung einer weiteren Störung der Profile. Der Anregungslaser des Stickstoffdioxid-Nachweises führt zu einer Erwärmung des Nachweisvolumens und damit zum thermischen Zerfall des Wasserstoffperoxids in diesem Bereich. Die dadurch verringerte Konzentration führt zu einer geringeren Bildung von Hydroxyl-Radikalen durch die Photolyse und damit zu einer verminderten Stickstoffdioxid-Menge. Da der OH-Nachweis von diesem Zerfall nur in geringen Maße betroffen wurde, weil die Detektion dieser Substanz überwiegend in anderen Bereichen als die des Stickstoffdioxids stattfindet, waren die Profile der beiden Nachweise diskrepanz. Durch eine Verminderung der Anregungsleistung des Stickstoffdioxid-Nachweises konnten die Unterschiede beseitigt werden. Das führte zu einer perfekten Übereinstimmung von Experiment und Simulation, wie in der folgenden Abbildung gezeigt.

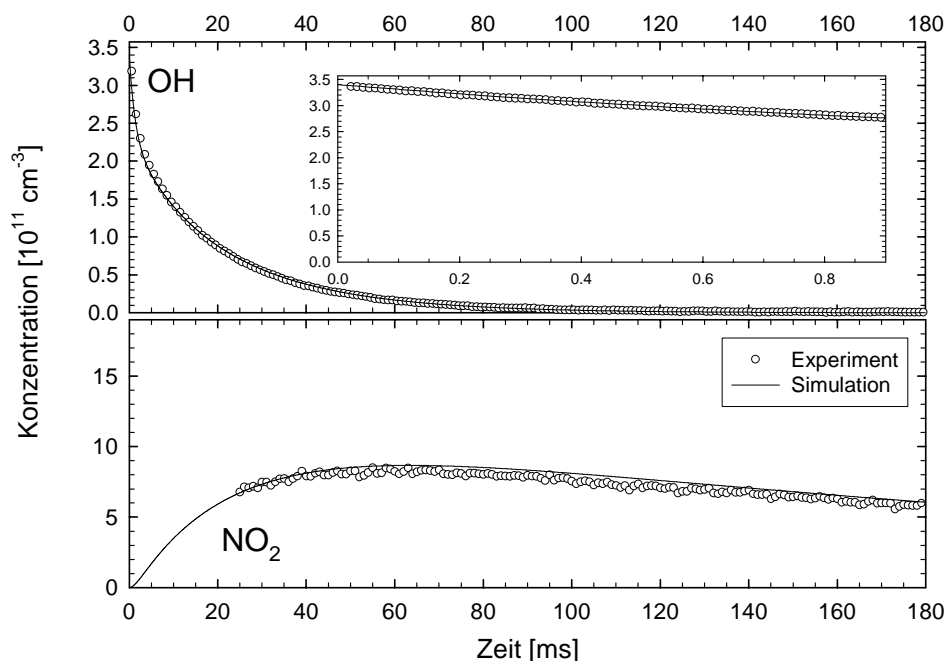


Abb. 6.1 Simulierte und experimentelle OH- und NO₂-Profile der Photooxidation von H₂O₂. Startkonzentrationen (in cm⁻³): [OH]₀ = 3.4·10¹¹; [NO]₀ = 6.0·10¹³; [H₂O₂]₀ = 1.3·10¹⁴; [O₂]₀ = 9.5·10¹⁷.

Nachdem die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erreicht war, konnte sich den Untersuchungen der NOCON-Faktoren zugewendet werden. Begonnen wurde mit den NOCON-Faktoren für die Photooxidation von Ethan und Propan. Aus der Literatur sind für die Mechanismen beider Systeme die erforderlichen Daten bekannt, sodass die experimentell bestimmten NOCON-Faktoren durch den Vergleich mit denen aus Simulationen verifiziert werden konnten.

Bevor die NOCON-Faktoren aus den experimentellen Ergebnissen berechnet werden konnten, musste das Profil des Stickstoffdioxids um die Diffusion berichtigt werden. Da die Diffusion einem Abfall erster Ordnung mit einer Geschwindigkeit von 4 s^{-1} entspricht, wurden die Profile über Gleichung 4.10 aus Kapitel 4.4 korrigiert.

$$[\text{NO}_2]_{\text{real}} = [\text{NO}_2]_{\text{mess}} / \exp(-4t)$$

Diese Korrektur liefert nur zufriedenstellende Ergebnisse, wenn die Stickstoffdioxid-Bildung schnell abgeschlossen ist. In den Abb. 6.2 und Abb. 6.3 werden die NOCON-Faktoren aus Experimenten und Simulationen der Ethan- bzw. Propan-Oxidation verglichen.

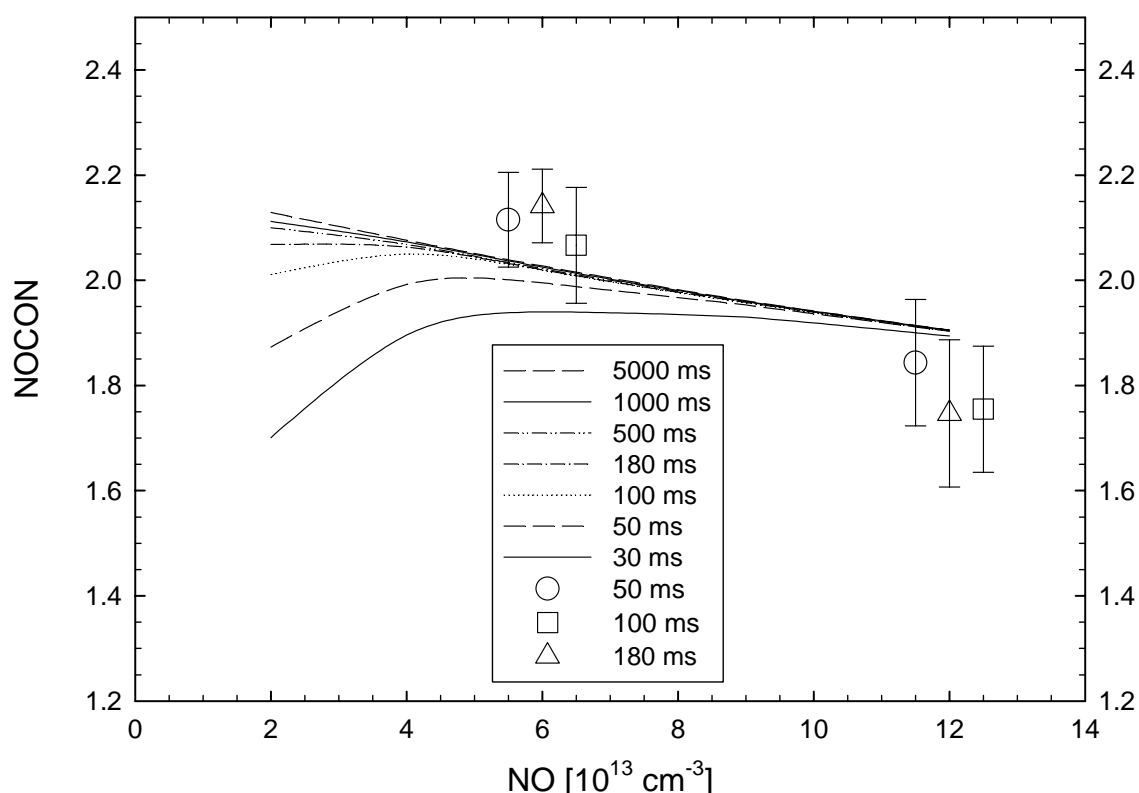


Abb. 6.2 Zeit- und NO-abhängige NOCON-Faktoren der Photooxidation von Ethan aus Simulationen und Experimenten. Aus Simulationen bestimmte Faktoren wurden als Kurven, experimentelle als Punkte eingezeichnet. Die NOCON-Faktoren für 50 ms wurden zu etwas niedrigeren und für 100 ms zu höheren Konzentrationen verschoben, damit die Fehlerbereiche zu den jeweiligen Zeiten unterscheidbar sind.

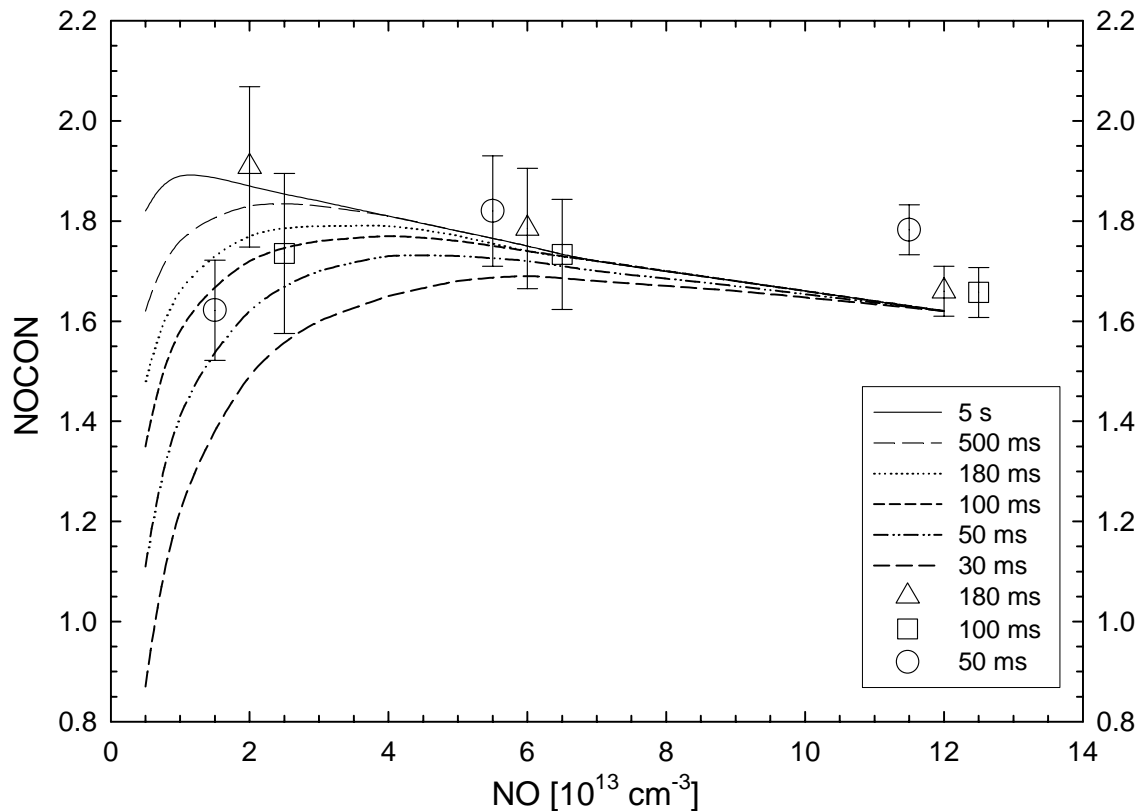


Abb. 6.3 Zeit- und NO-Abhängigkeit der NOCON-Faktoren für die Propan-Oxidation aus Experimenten und Simulationen. Aus Simulationen bestimmte Faktoren wurden als Kurven, experimentelle als Punkte eingezeichnet. Die NOCON-Faktoren für 50 ms wurden zu etwas niedrigeren und für 100 ms zu höheren Konzentrationen verschoben, damit die Fehlerbereiche zu den jeweiligen Zeiten unterscheidbar sind.

Der Vergleich von NOCON-Faktoren aus Simulationen und Experimenten für Ethan und Propan zeigt, dass die über die beiden Verfahren erhaltenen NOCON-Faktoren in beiden Reaktionssystemen innerhalb der angestrebten Fehlergrenze von 10 % übereinstimmen. Die etwas bessere Übereinstimmung in der Propan-Oxidation ist auf die schnellere Geschwindigkeit des OH-Angriffs im Vergleich zu Ethan und den damit verbundenen kleineren Einfluss von Nebenreaktionen zurückzuführen.

Zusätzlich wird durch Simulationen der zeitliche Verlauf von Produkten zugänglich, die sonst nur mit größerem Aufwand detektiert werden können. Für die Oxidation von Propan konnte sogar der zeitliche Verlauf der einzelnen OH-Zyklen und des Stickstoffdioxids erhalten werden. In der folgenden Abbildung sind die Zyklen des Hydroxyl-Radikals aufgetragen.

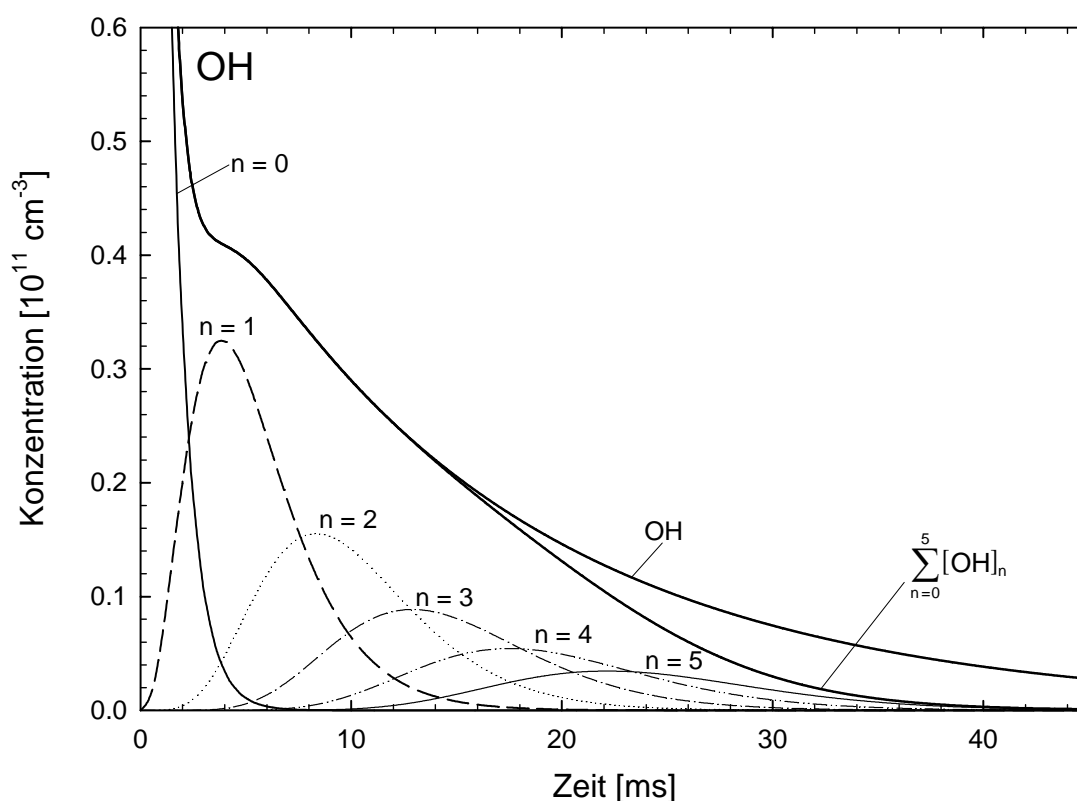


Abb. 6.4 Separat simulierte Zyklen der Hydroxyl-Radikale in der Photooxidation von Propan. $[\text{OH}]_0 = 3.2 \cdot 10^{11}$; $[\text{Propan}]_0 = 9.4 \cdot 10^{14}$; $[\text{NO}]_0 = 6.0 \cdot 10^{13}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.1 \cdot 10^{13}$; $[\text{O}_2]_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$ (in cm^{-3}).

Die entsprechende Auftragung für Stickstoffdioxid befindet sich in Kapitel 5.4.5 und wird hier nicht gezeigt, da die Stickstoffdioxid-Bildung in direktem Zusammenhang mit der Konzentration und dem zeitlichen Auftreten der einzelnen OH-Zyklen steht.

Die Bestätigung des Verfahrens zur Bestimmung der NOCON-Faktoren ermöglichte die Untersuchung von Reaktionssystemen, die noch nicht vollständig aufgeklärt sind. Eine Fragestellung war dabei, ob in der Photooxidation von Methanol über die folgende Reaktion ein Zweig des Mechanismus durchlaufen wird, der zur Bildung von Ameisensäure in der Lage ist.



Lediglich bei sehr großen Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion konnte ein Einfluss auf die auf die simulierten Profile beobachtet werden. Da sich in Kapitel 5.5.6 für alle untersuchten NO-Konzentrationen eine größere Abweichung der Simulationen zeigt, wenn die zu untersuchende Reaktion berücksichtigt wird, muss davon ausgegangen werden, dass diese Reaktion nicht oder nur sehr langsam abläuft.

Da die Abweichungen von Simulation und experimentellen Profilen nicht allzu groß sind, wurden die NOCON-Faktoren, wie in Abb. 6.5 gezeigt, bestimmt. Die bestimmten NOCON-Faktoren besitzen zwar große Fehler, aber ihre Abweichung von den aus Simulationen berechneten Faktoren ist akzeptabel.

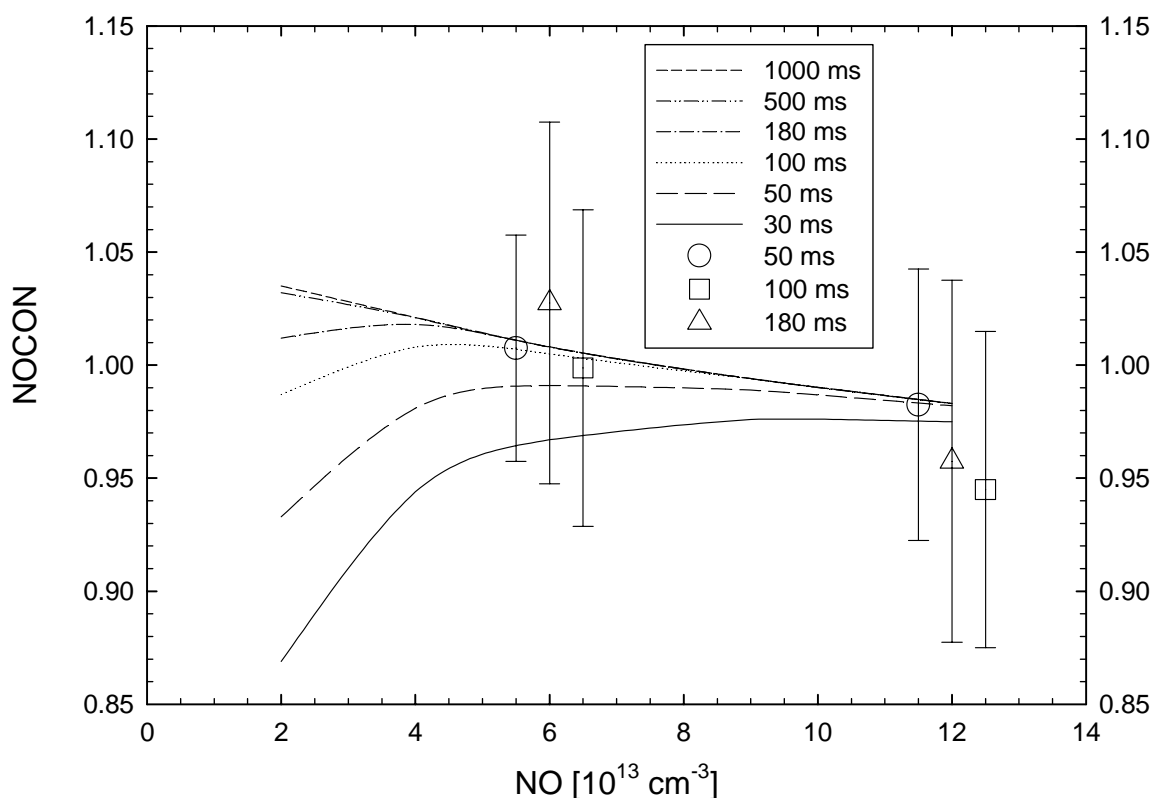


Abb. 6.5 Zeit- und NO-abhängige NOCON-Faktoren der Methanol-Oxidation aus Simulationen im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen. Faktoren aus Simulationen wurden als Kurven, experimentelle als Punkte eingezeichnet. Die NOCON-Faktoren für 50 ms wurden zu etwas niedrigeren und für 100 ms zu höheren Konzentrationen verschoben, damit die Fehlerbereiche zu den jeweiligen Zeiten unterscheidbar sind.

Nach der Photooxidation von Substanzen, deren Mechanismus in großen Teilen bekannt ist, sollten NOCON-Faktoren für eine Substanz bestimmt werden, deren Mechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Dies trifft im besonderen Maße für die Abbau-Mechanismen der Aromaten zu. Toluol wurde aus dieser Gruppe ausgewählt, weil Abschätzungen ergeben haben, dass unter den Aromaten Toluol in der Atmosphäre für den größten Beitrag zur Ozon-Bildung verantwortlich ist.

Aber in den Experimenten zur Bestimmung der NOCON-Faktoren wurde festgestellt, dass mit dem vorhandenen Verfahren, das zur Initiierung der Mechanismen benutzt wird, keine NOCON-Faktoren für atmosphärische Verhältnisse zu bestimmen sind. Die zur Zeit benutzte

Photolyse von Wasserstoffperoxid, die zur Erzeugung des Hydroxyl-Radikals dient, wird mit einem Laserpuls der Wellenlänge 248 nm durchgeführt. Aufgrund der herrschenden Konzentrationsverhältnisse und der spezifischen Absorptionskoeffizienten wird Toluol in etwa in der gleichen Menge photolysiert wie Wasserstoffperoxid. Da die Photolyse von Toluol andere Radikale bzw. die Radikale in einer anderen Verteilung erzeugt als der Angriff des Hydroxyl-Radikals, sind diese Untersuchungen nicht auf die Atmosphäre übertragbar, da dort bei weitem die meisten VOCs durch das Hydroxyl-Radikal angegriffen werden. Auch die Zugabe von Wasserstoffperoxid führt, wie in Kapitel 5.6.1 beschrieben, nicht zu einer Verschiebung zu den Produkten des OH-Angriffs.

Es wurde daher versucht, den Mechanismus für die Toluol-Oxidation aufzustellen, was aufgrund der vielen unbekannten Geschwindigkeitskonstanten nur über die Zusammenfassung von Reaktionen möglich war. Die Verwendung der Zusammenfassung bedingt Fehler, die zu Abweichungen der Simulationen von den experimentellen Profilen führten. Eine Bestimmung der NOCON-Faktoren über Simulationen schied somit auch aus.

Die experimentellen OH-Profile mussten in diesem Reaktionssystem nicht nur von dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Spiegeleffekt befreit werden, sondern zusätzlich noch von der Absorption des Addukts aus Hydroxyl-Radikal und Toluol bei 308 nm. Die Bildung und Abreaktion dieses hydroxycyclohexadienyl-artigen Radikals konnte neben der Absorptionslinie des Hydroxyl-Radikals beobachtet werden.

7 Anhänge

7.1 Simulationsmechanismen

Reaktionen nach der Photolyse von HNO_3

Tabelle 7.1 Benötigte Reaktionen zur Simulation der Konzentrationsprofile, die nach der Photolyse von HNO_3 beobachtet wurden. Geschwindigkeiten erster Ordnung in $[\text{s}^{-1}]$ bzw. zweiter Ordnung in $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$. $p = 50 \text{ mbar}$.

Nr.	Reaktion	$k(298 \text{ K})$	Quelle
6	$\text{OH} + \text{HONO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$1.39\text{E-}13$	a
7	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}_2$	$1.75\text{E-}12$	a
8	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1.90\text{E-}12$	a
9	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$6.97\text{E-}13$	a
10	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.10\text{E-}10$	a
11	$\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2.00\text{E-}11$	b
12	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$3.30\text{E-}11$	a
13	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.70\text{E-}12$	a
14	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HONO}$	$7.34\text{E-}13$	a
15	$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$4.60\text{E-}12$	a
16	$\text{OH} + \text{HONO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$4.90\text{E-}12$	a
17	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	$1.77\text{E-}13$	a
18	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$8.80\text{E-}12$	a
19	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.75\text{E-}12$	a
20	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$5.57\text{E-}13$	a
21	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Prod3}$	$3.50\text{E-}12$	a
22	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$2.60\text{E-}11$	a
23	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	$6.65\text{E-}14$	a
24	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$1.30\text{E-}10$	a
25	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$7.32\text{E-}16$	a
26	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$1.00\text{E-}11$	a
27	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$3.20\text{E-}17$	a
28	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.90\text{E-}14$	a

29	$\text{OH} \rightarrow \text{Prod1}$	10.00	c
30	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{Prod2}$	4.00	c

a: *Sander et al.*, [2003]

b: *Atkinson et al.*, [2005]

c: diese Arbeit

Mechanismus der Photooxidation von Wasserstoffperoxid

Tabelle 7.2 Benötigte Reaktionen zur Simulation der Photooxidation von H_2O_2 unter NO-reichen Bedingungen. Geschwindigkeiten erster Ordnung in $[\text{s}^{-1}]$ bzw. zweiter Ordnung in $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$. $p = 50$ mbar. Reaktion 13 beinhaltet in diesem Mechanismus ΔVOC um den Verbrauch an H_2O_2 zu berechnen.

Nr.	Reaktion	k(298 K)	Quelle
6	$\text{OH} + \text{HONO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	1.39E-13	a
7	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}_2$	1.75E-12	a
8	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.90E-12	a
9	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	6.97E-13	a
10	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.10E-10	a
11	$\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	2.00E-11	b
12	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	3.30E-11	a
13	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \Delta \text{VOC}$	1.70E-12	a
14	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HONO}$	7.34E-13	a
15	$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	4.60E-12	a
16	$\text{OH} + \text{HONO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	4.90E-12	a
17	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	1.77E-13	a
18	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	8.80E-12	b
19	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.75E-12	a
22	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	2.60E-11	a
23	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	6.65E-14	a
24	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	1.30E-10	a
25	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	7.32E-16	a
26	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	1.00E-11	a

27	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	3.20E-17	a
28	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.90E-14	a
29	$\text{OH} \rightarrow \text{Prod1}$	10.00	c
30	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{Prod2}$	4.00	c

a: *Sander et al.*, [2003]

b: *Atkinson et al.*, [2005]

c: diese Arbeit

Mechanismus der Photooxidation von Ethan

Tabelle 7.3 Benötigte Reaktionen zur Simulation der Photooxidation von Ethan unter NO-reichen Bedingungen. Geschwindigkeiten erster Ordnung in $[\text{s}^{-1}]$ bzw. zweiter Ordnung in $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$. $p = 50 \text{ mbar}$.

Nr. Reaktion	k(298 K)	Quelle
31 $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} + \Delta\text{VOC}$	2.40E-13	a
32 $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	1.50E-11	a
33 $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	7.70E-12	a
34 $\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{C(O)O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C(O)OOH}$	1.02E-11	a
35 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	3.79E-12	a
36 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	1.90E-14	a
37 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO}_2$	9.10E-12	a
38 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	1.30E-13	a
39 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OONO}_2$	1.74E-12	a
40 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OONO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_2$	1.27	a
41 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$	8.10E-15	a
42 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	2.26E-11	a
43 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HNO}$	1.10E-11	a
44 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	2.80E-11	a
45 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HONO}$	2.80E-12	a
46 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)O}_2$	5.10E-12	a
47 $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)O} + \text{NO}_2$	2.00E-11	a
48 $\text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)O}_2\text{NO}_2$	3.47E-12	a

6	$\text{OH} + \text{HONO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	1.39E-13	b
7	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}_2$	1.75E-12	b
8	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.90E-12	b
9	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	6.97E-13	b
10	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.10E-10	b
11	$\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	2.00E-11	a
12	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	3.30E-11	b
13	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.70E-12	b
14	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HONO}$	7.34E-13	b
15	$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	4.60E-12	b
16	$\text{OH} + \text{HONO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	4.90E-12	b
17	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	1.77E-13	b
18	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	8.80E-12	a
19	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.75E-12	b
22	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	2.60E-11	b
23	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	6.65E-14	b
24	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	1.30E-10	b
25	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	7.32E-16	b
26	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	1.00E-11	b
27	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	3.20E-17	b
28	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.90E-14	b
29	$\text{OH} \rightarrow \text{Prod1}$	10.00	c
30	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{Prod2}$	4.00	c

a: *Atkinson et al.*, [2005]

b: *Sander et al.*, [2003]

c: diese Arbeit

Mechanismus der Photooxidation von Propan

Tabelle 7.4 Benötigte Reaktionen zur Simulation der Photooxidation von Propan unter NO-reichen Bedingungen. Geschwindigkeiten erster Ordnung in $[s^{-1}]$ bzw. zweiter Ordnung in $[cm^3 s^{-1}]$. $p = 50$ mbar.

Nr. Reaktion	k(298 K)	Quelle
49 $OH + C_3H_8 \rightarrow n-C_3H_7 + H_2O + \Delta VOC$	3.00E-13	a
50 $OH + C_3H_8 \rightarrow i-C_3H_7 + H_2O + \Delta VOC$	8.00E-13	a
Gesamt	1.10E-12	a
51 $OH + HNO \rightarrow H_2O + NO$	1.51E-11	b
52 $OH + C_2H_5CHO \rightarrow Prod4$	2.00E-11	a
53 $OH + Aceton \rightarrow CH_2C(O)CH_3 + H_2O$	1.70E-13	a
54 $n-C_3H_7 + O_2 \rightarrow n-C_3H_7O_2$	6.00E-12	a
55 $i-C_3H_7 + O_2 \rightarrow i-C_3H_7O_2$	1.10E-11	a
56 $n-C_3H_7O_2 + NO \rightarrow n-C_3H_7O + NO_2$	9.21E-12	a
57 $n-C_3H_7O_2 + NO \rightarrow n-C_3H_7ONO_2$	1.88E-13	a
Gesamt	9.40E-12	a
58 $n-C_3H_7O_2 + NO_2 \rightarrow n-C_3H_7OONO_2$	5.65E-12	c
59 $n-C_3H_7OONO_2 \rightarrow n-C_3H_7O_2 + NO_2$	5.20	d
60 $i-C_3H_7O_2 + NO \rightarrow i-C_3H_7ONO_2$	3.78E-13	a
61 $i-C_3H_7O_2 + NO \rightarrow i-C_3H_7O + NO_2$	8.62E-12	a
Gesamt	9.00E-12	a
62 $i-C_3H_7O_2 + NO_2 \rightarrow i-C_3H_7OONO_2$	5.65E-12	e
63 $i-C_3H_7OONO_2 \rightarrow i-C_3H_7O_2 + NO_2$	5.20	d
64 $i-C_3H_7O + NO \rightarrow i-C_3H_7ONO$	3.40E-11	a
65 $i-C_3H_7O + NO \rightarrow Aceton + HNO$	6.50E-12	a
66 $n-C_3H_7O + NO \rightarrow n-C_3H_7ONO$	3.80E-11	a
67 $n-C_3H_7O + O_2 \rightarrow C_2H_5CHO + HO_2$	1.00E-14	a
68 $n-C_3H_7O + NO_2 \rightarrow n-C_3H_7ONO_2$	3.60E-11	a
69 $i-C_3H_7O + O_2 \rightarrow Aceton + HO_2$	7.00E-15	a
70 $i-C_3H_7O + NO_2 \rightarrow i-C_3H_7ONO_2$	3.40E-11	a
71 $HO_2 + n-C_3H_7 \rightarrow OH + n-C_3H_7O$	4.00E-11	f
72 $HO_2 + i-C_3H_7 \rightarrow CH_3CHO + CH_3 + OH$	4.00E-11	f
73 $n-C_3H_7O_2 + HO_2 \rightarrow n-C_3H_7OOH + O_2$	1.19E-11	g
74 $i-C_3H_7O_2 + HO_2 \rightarrow i-C_3H_7OOH + O_2$	1.19E-11	g

6	$\text{OH} + \text{HONO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	1.39E-13	h
7	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO}_2$	1.75E-12	h
8	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.90E-12	h
9	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	6.97E-13	h
10	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.10E-10	h
11	$\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	2.00E-11	a
12	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	3.30E-11	h
13	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.70E-12	h
14	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HONO}$	7.34E-13	h
15	$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	4.60E-12	h
16	$\text{OH} + \text{HONO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	4.90E-12	h
17	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	1.77E-13	h
18	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	8.80E-12	a
19	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.75E-12	h
22	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	2.60E-11	h
23	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	6.65E-14	h
24	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	1.30E-10	h
25	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	7.32E-16	h
26	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	1.00E-11	h
27	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3$	3.20E-17	h
28	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	1.90E-14	h
29	$\text{OH} \rightarrow \text{Prod1}$	10.00	i
30	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{Prod2}$	4.00	i

a: *Atkinson et al.*, [2005]

b: *Tsang*, [1991]

c: abgeschätzt aus e

d: *Lightfoot et al.*, [1992]

e: *Adachi et al.*, [1982]

f: *Tsang*, [1988]

g: *Saunders and Jenkin et al.*, [2003]

h: *Sander et al.*, [2003]

i: diese Arbeit

Mechanismus zur Simulation der Produkte einzelner Zyklen in der Propan-Oxidation

Tabelle 7.5 Benötigte Reaktionen zur separaten Simulation der Produktzyklen von Propan unter NO-reichen Bedingungen. Geschwindigkeiten erster Ordnung in $[s^{-1}]$ bzw. zweiter Ordnung in $[cm^3 s^{-1}]$. $p = 50$ mbar. $x = 0 - 5$ und $y = 0 - 5$. Die Werte von x bzw. y sind auf Edukt- und Produktseite identisch. Im Gegensatz zu den anderen Mechanismen beschreibt dieser Mechanismus kein real existierendes Reaktionssystem, da er die Produktzyklen berücksichtigt. Daher wird für die Reaktionen dieses Mechanismus eine separate Nummerierung verwendet.

Nr.	Reaktion	$k(298\text{ K})$	Quelle
1-6	$OH-x + C_3H_8 \rightarrow n-C_3H_7-x + H_2O$	$3.00E-13$	a
7-12	$OH-x + C_3H_8 \rightarrow i-C_3H_7-x + H_2O$	$8.00E-13$	a
13-48	$OH-x + HO_2-y \rightarrow O_2 + H_2O$	$1.10E-10$	b
49-54	$OH-x + NO \rightarrow HONO-x$	$7.34E-13$	b
55-60	$OH-x + H_2O_2 \rightarrow HO_2-x + H_2O$	$1.70E-12$	b
61-66	$OH-x + C_2H_5CHO \rightarrow \text{Prod1}$	$2.00E-11$	a
67-102	$OH-x + NO_2-y \rightarrow HONO_2$	$1.75E-12$	b
103-108	$n-C_3H_7-x + O_2 \rightarrow n-C_3H_7O_2-x$	$8.00E-12$	a
109-114	$i-C_3H_7-x + O_2 \rightarrow i-C_3H_7O_2-x$	$1.10E-11$	a
115-120	$n-C_3H_7O_2-x + NO \rightarrow n-C_3H_7O-x + NO_2-x$	$9.21E-12$	a
121-126	$n-C_3H_7O_2-x + NO \rightarrow n-C_3H_7ONO_2-x$	$1.88E-13$	a
127-162	$n-C_3H_7O_2-x + NO_2-y \rightarrow n-C_3H_7OONO_2-xy$	$5.65E-12$	c
163-198	$n-C_3H_7OONO_2-xy \rightarrow n-C_3H_7O_2-x + NO_2-y$	5.20	d
199-204	$i-C_3H_7O_2-x + NO \rightarrow i-C_3H_7ONO_2-x$	$3.78E-13$	a
205-210	$i-C_3H_7O_2-x + NO \rightarrow i-C_3H_7O-x + NO_2-x$	$8.62E-12$	a
211-246	$i-C_3H_7O_2-x + NO_2-y \rightarrow i-C_3H_7OONO_2-xy$	$5.65E-12$	e
247-282	$i-C_3H_7OONO_2-xy \rightarrow i-C_3H_7O_2-x + NO_2-y$	5.20	d
283-288	$i-C_3H_7O-x + NO \rightarrow i-C_3H_7ONO-x$	$3.40E-11$	a
289-294	$i-C_3H_7O-x + NO \rightarrow \text{Aceton} + HNO$	$6.50E-12$	a
295-300	$n-C_3H_7O-x + NO \rightarrow n-C_3H_7ONO$	$3.80E-11$	a
301-306	$n-C_3H_7O-x + O_2 \rightarrow C_2H_5CHO + HO_2-x$	$1.00E-14$	a
307-342	$n-C_3H_7O-x + NO_2-y \rightarrow n-C_3H_7ONO_2$	$3.60E-11$	a
343-348	$i-C_3H_7O-x + O_2 \rightarrow \text{Aceton} + HO_2-x$	$7.00E-15$	a
349-384	$i-C_3H_7O-x + NO_2-y \rightarrow i-C_3H_7ONO_2$	$3.40E-11$	a
385-390	$NO + HO_2-x \rightarrow NO_2-x + OH-(x+1)$	$8.80E-12$	a
391-426	$n-C_3H_7O_2-x + HO_2-y \rightarrow n-C_3H_7OOH + O_2$	$1.19E-11$	f
427-462	$i-C_3H_7O_2-x + HO_2-y \rightarrow i-C_3H_7OOH + O_2$	$1.19E-11$	f

a: *Atkinson et al.*, [2005]

b: *Sander et al.*, [2003]

c: abgeschätzt aus e

d: *Lightfoot et al.*, [1992]

e: *Adachi et al.*, [1982]

f: *Saunders and Jenkin et al.*, [2003]

Mechanismus zur Photooxidation von Methanol ohne Ameisensäurebildung

Tabelle 7.6 Benötigte Reaktionen zur Simulation der Photooxidation von Methanol unter NO-reichen Bedingungen ohne die Bildung von HCOOH. Geschwindigkeiten erster Ordnung in $[s^{-1}]$ bzw. zweiter Ordnung in $[cm^3 s^{-1}]$. $p = 50$ mbar.

Nr. Reaktion	k(298 K)	Quelle
75 $OH + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + H_2O + \Delta VOC$	7.90E-13	a
76 $OH + CH_3OH \rightarrow CH_3O + H_2O + \Delta VOC$	1.40E-13	a
Gesamt	9.30E-13	a
77 $OH + HCHO \rightarrow HCO + H_2O$	8.50E-12	a
78 $CH_2OH + O_2 \rightarrow HO_2 + HCHO$	9.10E-12	b
79 $CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2$	1.90E-15	a
80 $CH_3O + NO \rightarrow CH_3ONO$	1.15E-11	a
81 $CH_3O + NO \rightarrow HCHO + HNO$	8.00E-12	b
82 $CH_3O + NO_2 \rightarrow CH_3ONO_2$	5.72E-12	a
83 $CH_3O + NO_2 \rightarrow HCHO + HONO$	2.02E-13	a
84 $HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	5.10E-12	a
6 $OH + HONO_2 \rightarrow H_2O + NO_3$	1.39E-13	b
7 $OH + NO_2 \rightarrow HONO_2$	1.75E-12	b
8 $OH + OH \rightarrow H_2O + O$	1.90E-12	b
9 $OH + OH \rightarrow H_2O_2$	6.97E-13	b
10 $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	1.10E-10	b
11 $OH + NO_3 \rightarrow HO_2 + NO_2$	2.00E-11	a
12 $OH + O \rightarrow O_2 + H$	3.30E-11	b
13 $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	1.70E-12	b
14 $OH + NO \rightarrow HONO$	7.34E-13	b

15	$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	4.60E-12	b
16	$\text{OH} + \text{HONO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	4.90E-12	b
17	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	1.77E-13	b
18	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	8.80E-12	a
19	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.75E-12	b
22	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	2.60E-11	b
23	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	6.65E-14	b
24	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	1.30E-10	b
25	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	7.32E-16	b
26	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	1.00E-11	b
27	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3$	3.20E-17	b
28	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	1.90E-14	b
29	$\text{OH} \rightarrow \text{Prod1}$	10.00	c
30	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{Prod2}$	4.00	c

a: *Atkinson et al.*, [2005]

b: *Sander et al.*, [2003]

c: diese Arbeit

Relevante Reaktionen zur Ameisensäurebildung in der Methanol-Oxidation

Tabelle 7.7 Zur HCOOH-Bildung durch die Methanol-Oxidation müssen die folgenden Reaktionen dem vorhergehenden Mechanismus hinzugefügt werden.
Geschwindigkeiten erster Ordnung in $[\text{s}^{-1}]$ bzw. zweiter Ordnung in $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$.
 $p = 50 \text{ mbar}$.

Nr.	Reaktion	k(298 K)	Quelle
85	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{CH}_2\text{OH}$	9.00E-13	a
86	$\text{O}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HOCH}_2\text{O}$	5.60E-12	b
87	$\text{O}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	150.00	c
88	$\text{O}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HOCH}_2\text{OOH}$	7.20E-12	c
89	$\text{O}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HC(O)OH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4.80E-12	c
90	$\text{HOCH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HC(O)OH} + \text{HO}_2$	3.50E-14	b
91	$\text{HOCH}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{Prod5}$	4.00E-11	b
92	$\text{HOCH}_2\text{O} \rightarrow \text{HC(O)OH} + \text{H}$	1170.00	d

- a: abgeschätzt
 b: Veyret *et al.*, [1982]
 c: Atkinson *et al.*, [2005]
 d: Veyret *et al.*, [1984]

Mechanismus zur Photooxidation von Toluol

Tabelle 7.8 Benötigte Reaktionen zur Simulation der Photooxidation von Toluol unter NO-reichen Bedingungen. Geschwindigkeiten erster Ordnung in $[s^{-1}]$ bzw. zweiter Ordnung in $[cm^3 s^{-1}]$. $p = 50$ mbar. Die verwendeten Abkürzungen werden im Anschluss erläutert.

Nr. Reaktion	k(298 K)	Quelle
93 OH + TOL \rightarrow ADDT	5.36E-12	a
94 OH + TOL \rightarrow C ₆ H ₅ CH ₂ + H ₂ O	5.96E-13	a / b
95 OH + CSL \rightarrow TOL1O + H ₂ O	3.39E-12	b
96 OH + CSL \rightarrow ADDC	4.31E-11	b
97 OH + BENZAL \rightarrow BENZOYL + H ₂ O	1.29E-11	b
98 BENZOYL + O ₂ \rightarrow C ₆ H ₅ CO ₃	5.70E-12	c
99 C ₆ H ₅ CO ₃ + NO \rightarrow PH + NO ₂ + CO ₂	2.00E-11	b
100 C ₆ H ₅ CO ₃ + NO ₂ \rightarrow PBZN	3.50E-12	b
101 C ₆ H ₅ CO ₃ + HO ₂ \rightarrow C ₆ H ₅ CO ₃ H + O ₂	1.00E-11	b
102 C ₆ H ₅ CO ₃ + HO ₂ \rightarrow PHCOOH + O ₃	4.09E-12	b
103 PH + O ₂ \rightarrow C ₆ H ₅ O ₂	1.72E-11	d
104 C ₆ H ₅ O ₂ + NO \rightarrow C ₆ H ₅ O + NO ₂	8.50E-12	b
105 C ₆ H ₅ O ₂ + HO ₂ \rightarrow C ₆ H ₅ OOH + O ₂	1.76E-11	b
106 C ₆ H ₅ O + NO ₂ \rightarrow HOC ₆ H ₄ NO ₂	2.08E-12	b
107 C ₆ H ₅ CH ₂ + O ₂ \rightarrow C ₆ H ₅ CH ₂ O ₂	1.44E-12	e
108 C ₆ H ₅ CH ₂ O ₂ + NO \rightarrow C ₆ H ₅ CH ₂ NO ₃	8.93E-13	b
109 C ₆ H ₅ CH ₂ O ₂ + NO \rightarrow C ₆ H ₅ CH ₂ O + NO ₂	7.61E-12	b
110 C ₆ H ₅ CH ₂ O ₂ + HO ₂ \rightarrow C ₆ H ₅ CH ₂ OOH + O ₂	1.87E-11	b
111 C ₆ H ₅ CH ₂ O + O ₂ \rightarrow BENZAL + HO ₂	9.48E-15	b
112 ADDT + NO ₂ \rightarrow CSL + HONO	3.60E-11	a
113 ADDT + O ₂ \rightarrow TOLP	5.41E-16	a
114 ADDT + O ₂ \rightarrow CSL + HO ₂	1.10E-17	a
115 TOLP + NO \rightarrow ONIT	2.00E-13	a

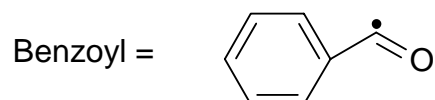
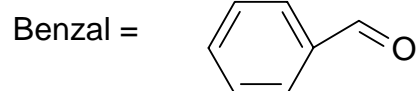
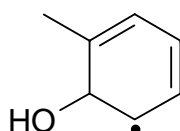
116	TOLP + NO → NO ₂ + HO ₂ + Prod6	3.80E-12	a
117	TOLP + HO ₂ → OP2	1.01E-11	a
118	TOL1O + NO ₂ → TOL1OHNO2	2.08E-12	b
119	ADDC + NO ₂ → CSL + HONO	4.00E-11	f
120	ADDC + O ₂ → CRESO2	8.00E-14	f
121	ADDC + O ₂ → MCATECHOL + HO ₂	8.00E-14	f
122	CRESO2 + NO → CRESO + NO ₂	8.50E-12	b
123	CRESO2 + HO ₂ → CRESOOH + O ₂	1.87E-11	b
124	CRESO → PTLQONE + HO ₂	1.00E+10	b
125	CRESO → C5CO14OH + GLY + HO ₂	1.00E+10	b
126	CH ₃ + O ₂ → CH ₃ O ₂	1.94E-13	h
127	CH ₃ O ₂ + NO → CH ₃ O + NO ₂	7.70E-12	h
128	CH ₃ O ₂ + NO ₂ → CH ₃ OONO ₂	9.26E-13	h
129	CH ₃ OONO ₂ → CH ₃ O ₂ + NO ₂	0.41	h
130	CH ₃ O ₂ + HO ₂ → O ₂ + CH ₃ OOH	4.70E-12	h
79	CH ₃ O + O ₂ → HCHO + HO ₂	1.90E-15	h
80	CH ₃ O + NO → CH ₃ ONO	1.15E-11	h
81	CH ₃ O + NO → HCHO + HNO	8.00E-12	h
82	CH ₃ O + NO ₂ → CH ₃ ONO ₂	5.72E-12	h
6	OH + HONO ₂ → H ₂ O + NO ₃	1.39E-13	g
7	OH + NO ₂ → HONO ₂	1.75E-12	g
8	OH + OH → H ₂ O + O	1.90E-12	g
9	OH + OH → H ₂ O ₂	6.97E-13	g
10	OH + HO ₂ → O ₂ + H ₂ O	1.10E-10	g
11	OH + NO ₃ → HO ₂ + NO ₂	2.00E-11	g
12	OH + O → O ₂ + H	3.30E-11	g
13	OH + H ₂ O ₂ → HO ₂ + H ₂ O	1.70E-12	g
14	OH + NO → HONO	7.34E-13	g
15	OH + HO ₂ NO ₂ → H ₂ O + O ₂ + NO ₂	4.60E-12	g
16	OH + HONO → H ₂ O + NO ₂	4.90E-12	g
17	HO ₂ + NO ₂ → HO ₂ NO ₂	1.77E-13	g
18	HO ₂ + NO → OH + NO ₂	8.80E-12	h
19	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	1.75E-12	g
22	NO ₃ + NO → NO ₂ + NO ₂	2.60E-11	g
23	H + O ₂ → HO ₂	6.65E-14	g
24	H + NO ₂ → OH + NO	1.30E-10	g
25	O + O ₂ → O ₃	7.32E-16	g
26	O + NO ₂ → NO + O ₂	1.00E-11	g
27	O ₃ + NO ₂ → O ₂ + NO ₃	3.20E-17	g
28	O ₃ + NO → O ₂ + NO ₂	1.90E-14	g

29	$\text{OH} \rightarrow \text{Prod1}$	10.0	i
30	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{Prod2}$	4.0	i

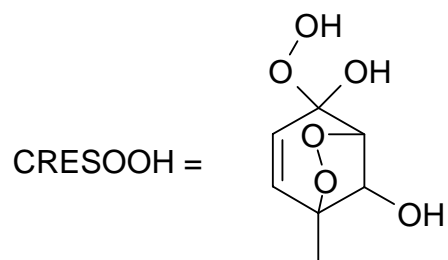
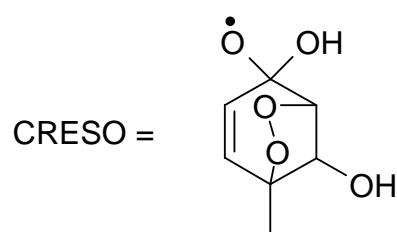
- a: *Stockwell et al.*, [1997]
- b: *Bloss et al.*, [2005]
- c: *McDade et al.*, [1982]
- d: *Yu et al.*, [1994]
- e: *Fenter et al.*, [1994]
- f: *Calvert et al.*, [2002], Wert für m-Cresol-OH
- g: *Sander et al.*, [2003]
- h: *Atkinson et al.*, [2005]
- i: diese Arbeit

ADDC = OH-Cresol-Addukt

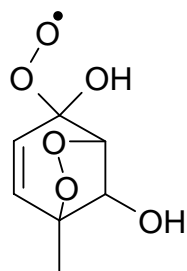
ADDT = OH-Toluol-Addukt



CSL = Cresol

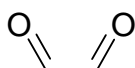


CRESO2 =

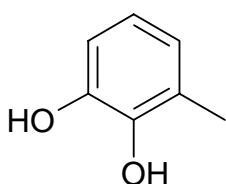


DCB = ungesättigte Dicarbonyl

GLY = Glyoxal



MCATECHOL =

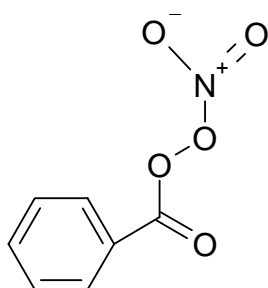


MGLY = Methylglyoxal und andere ungesättigte α -Carbonylaldehyde

ONIT = Organisches Nitrat

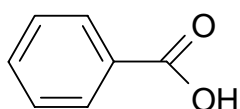
OP2 = höhere organische Peroxide

PBZN =



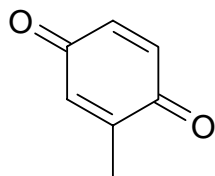
PH = Phenyl

PHCOOH =



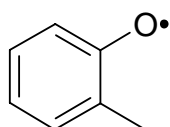
Prod6 = 1.26 GLY + 0.53 DCB + 0.68 MGLY

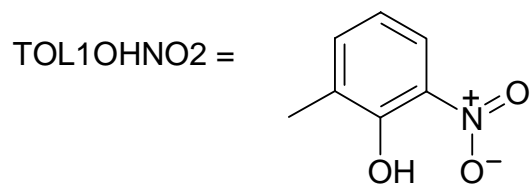
PTLQONE =



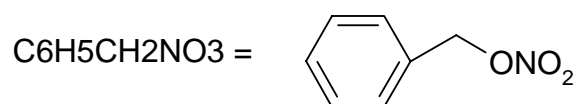
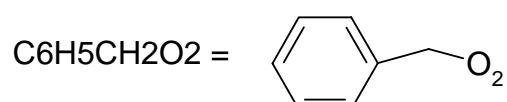
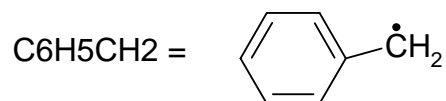
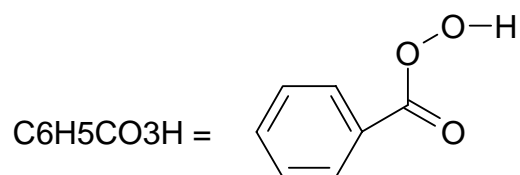
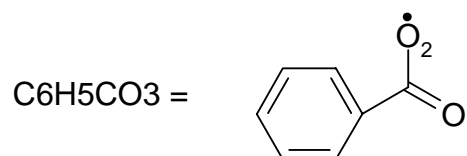
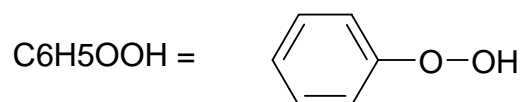
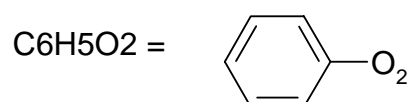
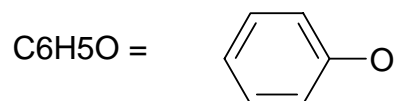
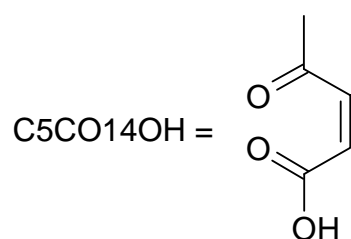
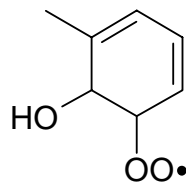
TOL = Toluol

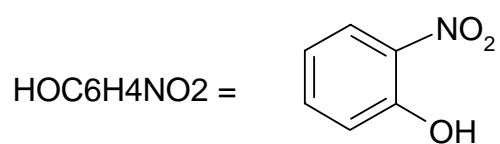
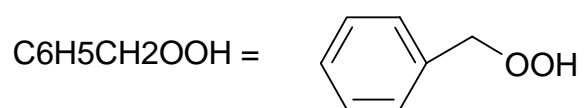
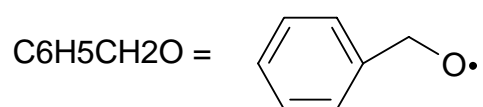
TOL1O =





TOLP = Peroxyradikal von Toluol





7.2 Sigma Plot Auswertemakro

```

jsv5D.,
'© Jan Großmann, 2005
'Makro beinhaltet die Korrektur für die NO2 Diffusion
'und Abbruch für das OH-Integral

'Damit Zeitintervall richtig berechnet wird
cell (1,2) = cell(1,4) - cell(1,3)

'Hier müssen k(OH) (=k) und die VOC-Konz. (=VOC) und
'die NO Konz. (=NO) und der Zeitpunkt zu dem das OH-Integral
'abgebrochen werden soll (=tDVOC) eingegeben werden
'sonst müssen standardmässig keine Werte verändert werden
k = 2.4e-13
VOC = 1e15
NO = 12e13
kdiff = 4
t1 = 50
t2 = 100
t3 = 180
tDVOC = 60

'Korrektur für NO2 Diffusion
col(4) = col(2)/exp(-kdiff*col(1))

'NOCON-Berechnung
for i=1 to size(col(3)) - 1 do
  cell(5,i) = (cell(3,i) + cell(3,i+1))/2
  if cell(5,i) < 0 then
    cell(5,i) = 0
  end if
  cell(5,i) = cell(5,i) * cell(1,2)
end for

'OH-Integral
col(6) = sum(col(5))

'DVOC
col(7) = col(6) * VOC * k

```

```

'Hier wird der zeitaufgelöste NOCON-Faktor
'berechnet. NO2 ist um die Diffusion korrigiert
col(8) = col(4) / col(7)

'Ausgabe des NOCON-Faktors bei einer bestimmten
'Zeit

cell(9,1) = "Zeit [ms]"
cell(9,2) = "D VOC"
cell(9,3) = "Zeit fuer DVOC"
cell(9,4) = "DVOC korr"
cell(9,5) = "NO2 korrigiert"
cell(9,6) = "NOCON"

'Ausgabe der Werte bei t1 ms
cell(10,1) = t1
cell(10,2) = mean (col(7, (t1/1000/(2.5e-4)-5), (t1/1000/(2.5e-4)+5)))
    if tDVOC > t1 then
        cell(10,3) = t1
        cell(10,4) = mean (col(7, (t1/1000/(2.5e-4)-5), (t1/1000/(2.5e-4)+5)))
    else
        cell(10,3) = tDVOC
        cell(10,4) = mean (col(7, (tDVOC/1000/(2.5e-4)-5), (tDVOC/1000/(2.5e-
4)+5)))
    end if
cell(10,5) = mean (col(4, (t1/1000/(2.5e-4)-5), (t1/1000/(2.5e-4)+5)))
cell(10,6) = round(cell(10,5)/cell(10,4),2)

'Ausgabe der Werte bei t2 ms
cell(11,1) = t2
cell(11,2) = mean (col(7, (t2/1000/(2.5e-4)-5), (t2/1000/(2.5e-4)+5)))
    if tDVOC > t2 then
        cell(11,3) = t2
        cell(11,4) = mean (col(7, (t2/1000/(2.5e-4)-5), (t2/1000/(2.5e-4)+5)))
    else
        cell(11,3) = tDVOC
        cell(11,4) = mean (col(7, (tDVOC/1000/(2.5e-4)-5), (tDVOC/1000/(2.5e-
4)+5)))
    end if
cell(11,5) = mean (col(4, (t2/1000/(2.5e-4)-5), (t2/1000/(2.5e-4)+5)))
cell(11,6) = round(cell(11,5)/cell(11,4),2)

```

```
'Ausgabe der Werte bei t3 ms
cell(12,1) = t3
cell(12,2) = mean (col(7,(t3/1000/(2.5e-4)-10),(t3/1000/(2.5e-4))))
    if tDVOC >= t3 then
        cell(12,3) = t3
        cell(12,4) = mean (col(7,(t3/1000/(2.5e-4)-10),(t3/1000/(2.5e-4))))
    else
        cell(12,3) = tDVOC
        cell(12,4) = mean (col(7,(tDVOC/1000/(2.5e-4)-5),(tDVOC/1000/(2.5e-
4)+5))))
    end if
cell(12,5) = mean (col(4,(t3/1000/(2.5e-4)-10),(t3/1000/(2.5e-4))))
cell(12,6) = round(cell(12,5)/cell(12,4),2)

cell(9,7) = "NOCON Werte"
cell(10,7) = "auf 2 Stellen"
cell(11,7) = "gerundet"

'Ausgabe der benutzten Parameter
cell(9,8) = "k(OH) "
cell(9,9) = k

cell(10,8) = "VOC-Konz"
cell(10,9) = VOC

cell(9,13) = "NO-Konz"
cell(9,14) = NO

cell(10,13) = "Abbruch OH-Int"
cell(10,14) = tDVOC
```

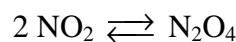
7.3 Lage des Gleichgewichts zwischen NO₂ und N₂O₄

Die Berechnung des Gleichgewichtes erfolgt analog zu der von *Brown* [1999] gewählten Art.

Für Gleichgewichte zwischen gasförmigen Substanzen gilt:

$$K_{\text{Gl}} = \frac{p_{\text{A,Gl}}}{p_{\text{B,Gl}}} \quad (7.1)$$

Darin ist K_{Gl} die Gleichgewichtskonstante sowie $p_{\text{A,Gl}}$ und $p_{\text{B,Gl}}$ die Partialdrücken im Gleichgewicht. Der Index A steht für die durch das Gleichgewicht gebildete Substanz und der Index B für die Ausgangssubstanz. Anstelle der Partialdrücke werden in der Atmosphäre die Konzentrationen in Moleküle/cm³ benutzt. Für das betrachtete Gleichgewicht gilt außerdem die Reaktionsgleichung:



Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie und der Umrechnung der Partialdrücke in die Gasphasen-Konzentrationen wandelt sich Gleichung 7.1 in die folgende Gleichung um.

$$K_{\text{Gl}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{Gl}}}{[\text{NO}_2]_{\text{Gl}}^2} \quad (7.2)$$

Der Zahlenwert für die Gleichgewichtskonstante K_{Gl} beträgt $2.8 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{Moleküle}$ [*Sander et al.*, 2003]. Die Zahl der Unbekannten in Gleichung 7.2 muss auf eine reduziert werden, damit die Konzentrationen berechnet werden können. Dazu wird die Konzentration des Distickstofftetroxids als Differenz des zu Beginn und des im Gleichgewicht vorliegenden Stickstoffdioxids wiedergegeben:

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{Gl}} = \frac{[\text{NO}_2]_0 - [\text{NO}_2]_{\text{Gl}}}{2} \quad (7.3)$$

Einsetzen der Gleichung 7.3 in 7.2 und Substitution von $[\text{NO}_2]_{\text{Gl}}$ durch x ergibt:

$$K_{\text{Gl}} = \frac{[\text{NO}_2]_0 - x}{2x^2} \quad (7.4)$$

Bei Gleichung 7.4 handelt es sich um eine Quadratische Gleichung die zur Lösung wie folgt umgeformt werden muss:

$$x^2 + \frac{1}{2 K_{\text{Gl}}} x - \frac{[\text{NO}_2]_0}{2 K_{\text{Gl}}} = 0 \quad (7.5)$$

Für diese Gleichung ergeben sich zwei Lösungen:

$$x_{1/2} = -\frac{1}{4 K_{\text{Gl}}} \pm \sqrt{\frac{1}{16 K_{\text{Gl}}^2} + \frac{[\text{NO}_2]_0}{2 K_{\text{Gl}}}} \quad (7.6)$$

Die Lösung, in der der Wurzel Ausdruck subtrahiert wird, ist für reale Systeme nicht von Bedeutung, da er eine negative Konzentration liefert. Nach Umformen liefert die Gleichung durch die Addition des Wurzel Ausdrucks die Konzentration des Stickstoffdioxids im Gleichgewicht:

$$[\text{NO}_2]_{\text{Gl}} = \frac{\sqrt{8 K_{\text{Gl}} [\text{NO}_2]_0 + 1} - 1}{4 K_{\text{Gl}}} \quad (7.7)$$

Die Gleichung ergibt für Stickstoffdioxid-Konzentrationen bis $1.0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ nur Spuren an Distickstofftetroxid.

7.4 Benutzte Abkürzungen

BK7	Bezeichnung eines Bor-Kronglases
DIV	Division (Kästchen des Oszilloskopbildschirms)
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz
MCM	Master Chemical Mechanism
NMHC	non methane hydrocarbons (Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe)
NOCON	Stickstoffmonoxid(NO)-Konversionen(CONversions)
NO _x	Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO ₂)
PMT	photomultiplier tube
RACM	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism
RADM2	Regional Acid Deposition Model, version 2
sccm	standard cubic centimeters per minute
slm	standard liter per minute
VOC	volatile organic compound (Flüchtige organische Substanzen)

8 Literaturverzeichnis

- Adachi, H. und Basco, N., Reactions of isopropylperoxy radicals with nitric oxide and nitrogen dioxide, *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 1243-51, 1982
- Atkinson, R. und Aschmann, S. M., Products of the Gas-Phase Reactions of Aromatic-Hydrocarbons - Effect of NO₂ Concentration, *Int. J. Chem. Kinet.*, **26**, 929-944, 1994
- Atkinson, R., Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, **34**, 2063-2101, 2000
- Atkinson, R. und Arey, J., Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chemical Reviews*, **103**, 4605-4638, 2003
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Kerr, J. A., Rossi, M. J. und Troe, J., Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry - Iupac Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry: Web Version March 2005, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>, 2005
- Atkinson, R., Structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with organic compounds, *Int. J. Chem. Kinet.*, **19**, 799-828, 1987
- Bloss, C., Wagner, V., Jenkin, M. E., Volkamer, R., Bloss, W. J., Lee, J. D., Heard, D. E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M., Rea, G., Wenger, J. C. und Pilling, M. J., Development of a detailed chemical mechanism (MCMv3.1) for the atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, *Atmos. Chem. and Phys.*, **5**, 641-664, 2005
- Bohn, B., Formation of Peroxy Radicals From OH-Toluene Adducts and O-2, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6092-6101, 2001

- Brown, S. S., Talukdar, R. K. und Ravishankara, A. R., Rate Constants for the Reaction $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$ Under Atmospheric Conditions, *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 277-284, 1999
- Bundesgesetzblatt, Teil 1, S. 930, Bundesministerium der Justiz, 1995
- Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. H. und Yarwood, G., The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Aromatic Hydrocarbons, Oxford University Press, New York, 2002
- Coherent, 7500 Frequency Doubler, Coherent, Palo Alto, 1987
- Coherent, Operator's Manual for the Frequency Doubled 899-21 Ring Dye Laser, Section II, Coherent, Palo Alto, 1989
- Coherent, Operator's Manual for the Innova 400 Series Ion Lasers, Coherent, Palo Alto, 1991
- Creasey, D. J., Heard, D. E. und Lee, J. D., Eastern Atlantic Spring Experiment 1997 (Ease97) 1. Measurements of OH and HO₂ Concentrations at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, **107**, 2002
- DeSain, J. D., Klippenstein, S. J. und Taatjes, C. A., Time-Resolved Measurements of OH and HO₂ Product Formation in Pulsed-Photolytic Chlorine Atom Initiated Oxidation of Neopentane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1584-1592, 2003
- Dibble, T. S., Mechanism and Dynamics of the $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$ Reaction, *Chem. Phys. Lett.*, **355**, 193-200, 2002
- Dieke, G. H. und Crosswhite, H. M., The ultraviolet bands of OH. Fundamental data, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **2**, 97-199, 1962
- Eaglesfield, C. C., Laser Light: Fundamentals and Optical Communication, Macmillian & St. Martin's Press, London, 1967

- Ehhalt, D. H., Part 2. Gas Phase Chemistry of the Troposphere, in Zellner, R. Global Aspects of Atmospheric Chemistry, Darmstadt: Steinkopf; New York: Springer, Germany, 1999, 21-109
- Eichler, J. und Eichler, H.-J., Laser - Bauformen, Strahlführung, Anwendungen, Springer Verlag, Berlin, 1998
- Engeln-Müllges, G. und Reutter, F., Formelsammlung zur Numerischen Mathematik mit Standard-FORTRAN 77-Programmen, Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, Zürich, 1988
- Estupinan, E. G., Klippenstein, S. J. und Taatjes, C. A., Measurements and Modeling of HO₂ Formation in the Reactions of n-C₃H₇ and i-C₃H₇ Radicals with O₂, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 8374-8387, 2005
- Fenter, F. F., Noziere, B., Caralp, F. und Lesclaux, R., Study of the Kinetics and Equilibrium of the Benzyl-Radical Association Reaction With Molecular-Oxygen, *Int. J. Chem. Kinet.*, **26**, 171-189, 1994
- Finlayson-Pitts, B. J. und Pitts, J. N. J., Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, Wiley & Sons, New York, 1986
- Fritz, B., Handwerk, V., Preidel, M. und Zellner, R., Direct Detection of Hydroxy-Cyclohexadienyl in the Gas Phase by cw-UV-Laser Absorption, *Ber. Bunsen-Ges.*, **89**, 343-4, 1985
- Gear, C. W., The automatic integration of ordinary differential equations, *Commun. ACM*, **14**, 176-179, 1971
- Hein, H., Hoffmann, A. und Zellner, R., Direct investigations of reactions of 2-butoxy radicals using laser pulse initiated oxidation. Reaction with O₂ and unimolecular decomposition at 293 K and 50 mbar, *Ber. Bunsen-Ges.*, **102**, 1840-1849, 1998
- Hein, H., Hoffmann, A. und Zellner, R., Direct investigations of reactions of 1-butoxy and 1-pentoxo radicals using laser pulse initiated oxidation: reaction with O₂ and isomerisation at 293 K and 50 mbar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3743-3752, 1999

- Hein, H., Zeitaufgelöste Untersuchungen zum oxidativen Abbau selektiv laserphotolytisch erzeugter Alkoxy-Radikale unter NO_x-reichen Bedingungen der Troposphäre, Dissertation, Essen, 1999
- Hein, H., Somnitz, H., Hoffmann, A. und Zellner, R., A combined experimental and theoretical investigation of the reactions of 3-pentoxy radicals: reaction with O₂ and unimolecular decomposition, *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.)*, **214**, 449-471, 2000
- Hindmarsh, A. C., ODEPACK, A Systematized Collection of ODE Solvers, in R. S. Stepleman et al. (eds.), Scientific Computing, North-Holland, Amsterdam, 1983, 55-64
- Hoffmann, A., Entwicklung und Anwendung von Absorptions- und Fluoreszenzmethoden zum Nachweis von OH-Radikalen und NO₂ mit Lasern, Dissertation, Göttingen, 1991
- Hoffmann, A., Mörs, V. und Zellner, R., A novel laser-based technique for the time-resolved study of integrated hydrocarbon oxidation mechanisms, *Ber. Bunsen-Ges.*, **96**, 437-40, 1992
- Hoffmann, A., Mess- und Auswerteprogramme, nicht veröffentlicht, 2005
- Hoffmann, A., Grossmann, J. und Zellner, R., Direct measurements of the OH and NO₂ evolutions in pulsed photo-oxidation studies of hydrocarbons: A method to quantify detailed and integral oxidation mechanisms in NO_x containing air, *J. Photochem. Photobiol., A*, **176**, 260-269, 2005
- Holland, F., Aschmutat, U., Hebling, M., Hofzumahaus, A. und Ehhalt, D. H., Highly Time Resolved Measurements of OH during POPCORN Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy, *J. Atmos. Chem.*, **31**, 205-225, 1998
- Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Wagner, V. und Pilling, M. J., Protocol for the development of the master chemical mechanism, MCM v3 (part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. and Phys.*, **3**, 181-193, 2003

- Johnson, D., Price, D. W. und Marston, G., Correlation-type structure activity relationships for the kinetics of gas-phase RO₂ self-reactions and reaction with HO₂, *Atmos. Environ.*, **38**, 1447-1458, 2004
- Johnson, D., Raoult, S., Lesclaux, R. und Krasnoperov, L. N., UV absorption spectra of methyl-substituted hydroxy-cyclohexadienyl radicals in the gas phase, *J. Photochem. Photobiol., A*, **176**, 98-106, 2005
- Kanakidou, M., Singh, H. B., Valentin, K. M. und Crutzen, P. J., A two-dimensional study of ethane and propane oxidation in the troposphere, *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, **96**, 15395-413, 1991
- Keller-Rudek, H. und Moortgat, G. K., MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules, www.atmosphere.mpg.de/spectral-atlas-mainz, 2005
- Kleffmann, J., Gavriloaiei, T., Hofzumahaus, A., Holland, F., Koppmann, R., Rupp, L., Schlosser, E., Siese, M. und Wahner, A., Daytime formation of nitrous acid: a major source of OH radicals in a forest, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, 2005
- Klotz, B., Sorensen, S., Barnes, I., Becker, K. H., Etzkorn, T., Volkamer, R., Platt, U., Wirtz, K. und Martin-Reviejo, M., Atmospheric Oxidation of Toluene in a Large-Volume Outdoor Photoreactor: In Situ Determination of Ring-Retaining Product Yields, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10289-10299, 1998
- Klotz, B., Volkamer, R., Hurley, M. D., Andersen, M. P. S., Nielsen, O. J., Barnes, I., Imamura, T., Wirtz, K., Becker, K.-H., Platt, U., Wallington, T. J. und Washida, N., OH-initiated oxidation of benzene Part II. Influence of elevated NO_x concentrations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4399-4411, 2002
- Kwok, E. S. C. und Atkinson, R., Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update, *Atmos. Environ.*, **29**, 1685-95, 1995
- Lambda Physik, Laser Manual for Excimer-Laser EMG 200E, Göttingen, 1981

- Lightfoot, P. D., Cox, R. A., Crowley, J. N., Destriau, M., Hayman, G. D., Jenkin, M. E., Moortgat, G. K. und Zabel, F., Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry, *Atmos. Environ., Part A*, **26A**, 1805-1961, 1992
- Lotz, C. und Zellner, R., Fluorescence Excitation Spectrum of the tert-Butoxy Radical and Kinetics of Its Reactions With NO and NO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2353-2360, 2000
- Lotz, C. und Zellner, R., Fluorescence excitation spectrum of the 2-butoxyl radical and kinetics of its reactions with NO and NO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2607-2613, 2001
- Marshall, M. D. und Lester, M. I., Spectroscopic Implications of Partially Quenched Orbital Angular Momentum in the OH-Water Complex, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 8400-8406, 2005
- McDade, C. E., Lenhardt, T. M. und Bayers, K. D., The rate of reaction of acetyl and benzoyl radicals with O₂, *Journal of Photochemistry*, **20**, 1-7, 1982
- Memmesheimer, M., Lenhart, L., Oberreuter, A., Jakobs, H. J., Hass, H., Piekorz, G., Bock, H. J., Beck, J. und Friedrich, R., Impact of Changes in VOC- and NO_x-Emissions on Photo-Oxidant Concentration over Europe as Calculated with the EURAD Model, in Proceedings of the EUROTRAC Symposium, 1996, 589-594
- Mendes, P., Gepasi - a Software Package for Modeling the Dynamics, Steady- States and Control of Biochemical and Other Systems, *Comput. Appl. Biosci.*, **9**, 563-571, 1993
- Mendes, P., Biochemistry by Numbers: Simulation of Biochemical Pathways With Gepasi 3, *Trends Biochem. Sci.*, **22**, 361-363, 1997
- Mendes, P. und Kell, D. B., Non-Linear Optimization of Biochemical Pathways: Applications to Metabolic Engineering and Parameter Estimation, *Bioinformatics*, **14**, 869-883, 1998

- Mörs, V., Direkte Untersuchungen von Reaktionszwischenstufen der Oxidation von halogenierten Kohlenwasserstoffen, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15 Nr. 138, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995
- Mörs, V., Hoffmann, A., Malms, W., Hein, H., und Zellner, R., Proceedings of EUROTRAC Symposium '96: Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, 4th, Garmisch-Partenkirchen, Germany, Mar. 25-29, **2**, 571-575, 1996
- Müller, J.-F. und Brasseur, G., Sources of upper tropospheric HO_x: a three-dimensional study, *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, **104**, 1705-1715, 1999
- Ni, C. K. und Lee, Y. T., Photodissociation of simple aromatic molecules in a molecular Beam, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **23**, 187-218, 2004
- NIST, Chemical Kinetics Database, Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.3, <http://kinetics.nist.gov/index.php>, 2005
- Papula, L., Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler, Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1994
- Petzold, L. R., Automatic Selection of Methods for Solving Stiff and Nonstiff Systems of Ordinary Differential Equations, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, **4**, 36-148, 1983
- Poppe, D., Bauer, R., Brauers, T., Bruning, D., Callies, J., Dorn, H. P., Gerlach, R., Hofzumahaus, A., Johnen, F. J., Khedim, A., Koch, H., Koppmann, R., London, H., Mertes, S., Müller, K. P., Neuroth, R., Plass-Dulmer, C., Rohrer, F., Rudolph, J., Schmidt, U., Wahner, A., Wallasch, M., Weber, M. und Ehhalt, D. H., Measurements of atmospheric trace gas concentrations during the field campaign in Jülich, Germany 1990, Berichte des Forschungszentrums Jülich, 1-31 pp., 1997
- Preidel, M., Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des Hydroxy-Cyclohexadienyl-Radikals in der Gasphase, Diplomarbeit, Göttingen, 1985
- Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Bruning, D., Johnen, F. J., Wahner, A. und Kleffmann, J., Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Atmos. Chem. and Phys.*, **5**, 2189-2201, 2005

- Röth, E.-P., Ozonloch - Ozonsmog, Ursache und Wirkung unterschiedlicher Ozonkonzentrationen, Richard Pflaum GmbH & Co. KG, München, 2002
- Ruhnke, R., Ein Verfahren zur Analyse von chemischen Reaktionssystemen und zur Erstellung von Chemiemodulen für atmosphärische Modelle, Dissertation, Essen, 1995
- Sadanaga, Y., Matsumoto, J. und Kajii, Y., Photochemical Reactions in the Urban Air: Recent Understandings of Radical Chemistry, *J. Photochem. Photobiol., C*, **4**, 85-104, 2003
- Sander, S. P., Kurylo, M. J., Orkin, V. L., Golden, D. M., Huie, R. E., Finlayson-Pitts, B. J., Kolb, C. E., Molina, M. J., Friedl, R. R., Ravishankara, A. R. und Moortgat, G. K., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 14, JPL Publication 02-25, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena CA, http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/panel_members.html, 2003
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G. und Pilling, M. J., Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. and Phys.*, **3**, 161-180, 2003
- Somnitz, H. und Zellner, R., Theoretical Studies of Unimolecular Reactions of C-2-C-5 Alkoxy Radicals. Part III. A Microscopic Structure Activity Relationship (SAR), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4319-4325, 2000a
- Somnitz, H. und Zellner, R., Theoretical Studies of Unimolecular Reactions of C-2-C-5 Alkoxy Radicals. Part I. Ab Initio Molecular Orbital Calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1899-1905, 2000b
- Somnitz, H. und Zellner, R., Theoretical Studies of Unimolecular Reactions of C-2-C-5 Alkoxy Radicals. Part II. RRKM Dynamical Calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1907-1918, 2000c

- Stanford Research Systems, Operator's Manual for the Model SR830 DSP Lock-In Amplifier, Revision 1.3 (6/93), Sunnyvale, California, 1993
- Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M. und Seefeld, S., A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, **102**, 25,847-25,879, 1997
- Stockwell, W. R., Middleton, P., Chang, J. S. und Tang, X., The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling, *J. Geophys. Res., [Atmos.]*, **95**, 16343-67, 1990
- Suh, I., Zhang, R. Y., Molina, L. T. und Molina, M. J., Oxidation Mechanism of Aromatic Peroxy and Bicyclic Radicals From OH-Toluene Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12655-12665, 2003
- Tsang, W., Chemical Kinetic Data-Base for Combustion Chemistry 3. Propane, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 887-952, 1988
- Tsang, W. und Herron, J. T., Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving nitrogen oxides (NO, NO₂, and N₂O), nitrosyl hydride, nitrous and hydrocyanic acid, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, 609-63, 1991
- Veyret, B., Rayez, J. C. und Lesclaux, R., Mechanism of the Photooxidation of Formaldehyde Studied by Flash Photolysis of formaldehyde-oxygen-nitric oxide Mixtures, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3424-30, 1982
- Veyret, B., Roussel, P. und Lesclaux, R., Mechanism of the Chain Process Forming H₂ in the Photooxidation of Formaldehyde, *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 1599-608, 1984
- Volkamer, R., Becker, K. H., Klotz, B., Platt, U., Uecker, J. und Wirtz, K., OH-radical initiated oxidation of aromatics: a DOAS study on the formation mechanism of ring-retaining products and glyoxal, Bericht - Bergische Universitaet, Gesamthochschule Wuppertal, Fachbereich 9, Physikalische Chemie, 15-23, 2000

- Wagner, V., Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Stanton, J., Wirtz, K. und Pilling, M. J.,
Modelling of the photooxidation of toluene: conceptual ideas for validating detailed
mechanisms, *Atmos. Chem. and Phys.*, **3**, 89-106, 2003
- White, J. U., Long Optical Paths of Large Aperture, *J. Opt. Soc. Am.*, **32**, 285-288, 1942
- Xia, H.-R., Benson, S. V. und Hänsch, T. W., A Laser Wavemeter Using a Toy Train, *Laser
Focus*, **17**, 54, 1981
- Yu, T. und Lin, M. C., Kinetics of the $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2$ Reaction at Low-Temperatures, *J. Am.
Chem. Soc.*, **116**, 9571-9576, 1994
- Zellner, R., Global Aspects of Atmospheric Chemistry, ed. by Deutsche Bunsengesellschaft
für Physikalische Chemie e. V., R. Zellner guest ed., Darmstadt: Steinkopf; New
York: Springer, 1999